Über die Ferrisalze von ein- und mehrbasischen organischen Säuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITAT

zu Tübingen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von

Friedrich Paschen

aus **Bützow** i. Meckl.-Schw.

1916

A. Oelschläger'sche Buchdruckerei, Calw.

Von der Fakultät angenommen
den 1. März 1915.

Meinen lieben Eltern gewidmet.

Die Untersuchungen zu der vorliegenden Abhandlung wurden im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. R. F. Weinland,

auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung ich diesen Ausschnitt aus dem Gebiet der Chemie komplexer Körper bearbeitete, bin ich in hohem Mass zu Dank verpflichtet für die sorgfältige chemische Ausbildung, die er mir angedeihen liess, und für das mir während meiner Studien- und Assistentenzeit stets bewiesene Wohlwollen und die vielseitige Anregung bei meiner Arbeit.

Ebenso möchte ich meiner Dankbarkeit gegen den Vorstand des chemischen Laboratoriums,

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus,

Ausdruck verleihen für das überaus freundliche Entgegenkommen und die vielseitige Förderung, die ich während meines Studiums von seiner Seite erfahren durfte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553613_0075

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

Allgemeiner Teil 22

I. Ferrisalze der α-Naphtoesäure 27
II. Ferrisalze der Zimmtsäure 30
III. Ferrisalze der Brenzschleimsäure 33
IV. Ferrisalze der 2-Phenylchinolin-4-Carbonsäure 34
V. Ferrisalze der drei Phtalsäuren 35
VI. Ferrisalze der Campfersäure 39
VII. Ferrisalze der Bernsteinsäure 41
VIII. Ferrisalze der Fumarsäure 42
IX. Ueber angebliche einfache Ferrioxalate 43
X. Ferrisalze der Hemimellitsäure und der Aconitsäure 45

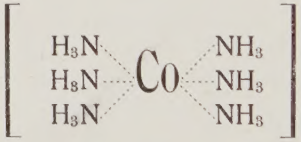
Experimenteller Teil 50

Mononaphtoat der Hexanaphtoato-Triferribase 50
Verbindung von je einem Molekül des Mononaphtoates der Hexa- und der Pentanaphtoato-Triferribase 51
Nitrat der Hexanaphtoato-Triferribase 51
Perchlorat-Naphtoat der Hexanaphtoato-Triferribase 52
Ferricinnamylat 6 Fe : 13 Zimmtsäure 53
Sehr basisches Cinnamylat 54
Chloroplatinat der Hexacinnamylato-Triferribase 55
Nitrat-Cinnamylat der Hexabase 56
Perchlorat-Cinnamylat der Hexabase 57
Ferripyromucate 57
Perchlorat der Base 58
Chlorid der Base 59
Gefälltes Eisensalz der 2-Phenylchinolin-4-Carbonsäure 60
Chlorid der Base 60
Monophtalat der Diphtalato-Triferribase 61
Nitrat-Phtalat der Triphtalato-Triferribase 62
Perchlorat-Phtalat der Triphtalatobase 63
Monocamphorat der Tricamphorato-Triferribase 65
Saures Camphorat-Perchlorat der Tricamphorato-Triferribase . . . 65
Saures Camphorat-Nitrat der Tricamphorato-Triferribase 66
Nitrat-Succinat der Trisuccinato-Triferribase 67
Fumarat der Difumarato-Triferribase 68
Chlorid-Fumarat der Trifumarato-Triferribase 68
Perchlorat-Fumarat der Trifumarato-Triferribase 69
Nitrat-Fumarat der Trifumaratobase 70
Eisensalz der Hemimellitsäure 71
Eisensalz der Aconitsäure 71

Einleitung.

Für zahlreiche anorganische, einfachere, sowie komplizierter zusammengesetzte Verbindungen lassen sich Konstitutionsformeln auf Grund der Valenzen der Elemente, aus denen sie bestehen, nach den bei den Kohlenstoffverbindungen bewährten Prinzipien nicht aufstellen. Hierzu gehören zahlreiche Hydrate, Doppelhalogenide und Cyanide, überhaupt Doppelsalze, basische Salze, Heteropolysäuren, sämtliche Metallammoniakverbindungen etc. Man braucht, um Formeln für diese aufzustellen, welche ihren Eigenschaften gerecht werden, ausser den gewöhnlichen s. g. n. Hauptvalenzen noch Nebenvalenzen. Diese werden von Atomen ausgeübt, deren Hauptvalenzen bereits abgesättigt sind. Hierdurch kommen also Verbindungen von Molekülen miteinander zu Stande. Für sämtliche Metallammoniakverbindungen haben sich auf Grund der Annahme, dass der Stickstoff im Ammoniak noch eine Nebenvalenz besonders Metallen gegenüber zu äussern vermag, befriedigende Konstitutionsformeln aufstellen lassen. So führen die Eigenschaften des Hexammin-Kobaltichlorids, $CoCl_3 . 6NH_3$, dazu, in ihm eine Bindung der sechs Ammoniakmoleküle an das Kobaltatom anzunehmen, denn man kann die drei Chloratome durch beliebige andere Säurereste ersetzen, ohne wesentliche Aenderung des Charakters des ursprünglichen Chlorids. Es ist, wie wenn man verschiedene Salze ein und derselben Base darstellt. Die Bindung der Ammoniakmoleküle an das Kobaltatom kann aber nicht durch Hauptvalenzen bewirkt sein, da die Hauptvalenzen des in dieser Verbindung dreiwertigen Kobalts bereits durch die drei Chloratome abgesättigt sind. Andererseits könnte man zwar annehmen, dass der dreiwertige Stickstoff im Ammoniak höherwertig

wird, aber das Kobalt hat nicht mehr als drei Hauptvalenzen und ausserdem wäre es eigentümlich, gerade in diesen Verbindungen den Stickstoff als vierwertig anzusehen. Man nimmt daher neuerdings nach dem Vorgang von A. Werner[1]) an, dass der Stickstoff im Ammoniak noch *eine* Nebenvalenz zu äussern vermag und zwar besonders gegenüber Metallen. Andererseits muss aber auch das Kobalt derartige Nebenvalenzen zur Verfügung haben, deren Zahl zwischen drei und sechs schwanken kann. Im Falle des oben angeführten Hexammin-Kobaltichlorids äussert es sechs Nebenvalenzen, welche man in den Formeln durch punktierte Striche bezeichnet. Man nennt den Teil des Moleküls des Hexammin-Kobaltichlorids, der aus dem Kobaltatom und den sechs Ammoniakmolekülen besteht, den Komplex oder das Kation der Verbindung und schreibt es in eine eckige Klammer. Ausserhalb derselben stehen die drei Chloratome, welche das Anion bilden und die drei Hauptvalenzen des Kobaltatoms absättigen. Die Formel der Verbindung ist hiernach folgende:



Diese Formel wird sowohl in präparativer, als in analytischer und in physikalisch-chemischer Hinsicht den Eigenschaften dieser Verbindung gerecht, man kann diese letzteren umgekehrt aus der Formel, wenn die Bedeutung der benützten Zeichen festgestellt ist, herauslesen. Von den drei im Anion befindlichen Chloratomen sagt man, sie befinden sich in indirekter Bindung zum Kobaltatom oder allgemein zum Centralatom. In dieser Weise gebundene, negative Säurereste sind in wässeriger Lösung ionisiert.

---

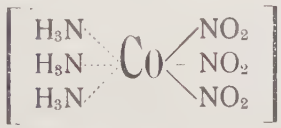
[1]) S. besonders dessen „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie", dritte Auflage, Braunschweig 1913.

Es ist oben vom Kobaltatom gesagt worden, dass es drei bis sechs Nebenvalenzen zu äussern vermag. Das Kobaltatom äussert weniger als sechs Nebenvalenzen in den Fällen, in denen ein, zwei oder drei Säurereste direkt an es gebunden sind, und zwar entwickelt es fünf Nebenvalenzen, wenn ein Säurerest durch eine Hauptvalenz direkt an das Metallatom gekettet ist, was z. B. beim Chloropentammin-Kobaltichlorid der Fall ist und durch folgende Formel ausgedrückt wird:

Hauptvalenzen, welche durch negative Säurereste in direkter Bindung mit dem Metallatom stehen, werden durch ganze Striche kenntlich gemacht. Derartig gebundene, negative Säurereste sind in der wässerigen Lösung der betreffenden Verbindung nicht ionisiert und geben nicht deren qualitative Reaktionen.

Tritt abermals ein Säurerest in direkte Bindung zum Centralatom, so äussert dieses nur vier Nebenvalenzen, wie z. B. im Dichlorotetrammin-Kobaltichlorid:

Geschieht dies nochmals, so äussert das Zentralatom nur noch drei Nebenvalenzen, wie z. B. im Trinitrotriammin-kobalt:



Die interessanteste Eigenschaft dieser letzteren Verbindung ist, dass in ihrer wässerigen Lösung kein negativer Säurerest mehr dissociiert ist. Alle diese Verhältnisse lassen sich, wie man sieht, befriedigend durch die angegebenen Formeln

ausdrücken. Aus der Zusammensetzung der angeführten Verbindungen ist fernerhin noch ersichtlich, dass die Summe der Haupt- und Nebenvalenzen bei ihnen stets sechs beträgt. Dies ist aber nicht nur bei diesen der Fall, sondern auch bei allen anderen bis jetzt aufgefundenen Kobaltammoniakverbindungen, deren Zahl überaus gross ist. Aber auch bei den Chromammoniakverbindungen und Platinammoniakverbindungen zeigt sich diese Gesetzmässigkeit. Nach Werner nennt man die Summe der von einem Centralatom in einem Komplex entwickelten Nebenvalenzen und der direkt gebundenen einwertigen Säurereste die Koordinationszahl. Sie beträgt, wie oben schon ausgeführt wurde, bei den Kobalt-Chrom- und vielen Platin-Ammoniakverbindungen sechs. Aber auch bei zahlreichen anderen Körperklassen findet man diese Koordinationszahl. Ausser ihr tritt die Koordinationszahl vier auch noch häufig auf; andere wie acht, sieben, fünf, drei und zwei sind seltener.

Aber die Annahme von Nebenvalenzen, die einzelne Atome ausser den Hauptvalenzen ausüben können, gestattet auch die Aufstellung rationeller Konstitutionsformeln für Doppelsalze aller Arten, für Hydrate und viele andere komplizierte anorganische Verbindungen. Dies ist aus der Formulierung folgender Verbindungen, welche Repräsentanten grosser Körperklassen vorstellen, ersichtlich. Bei dem früher als Doppelsalz bezeichneten Kobalti-Natriumnitrit,

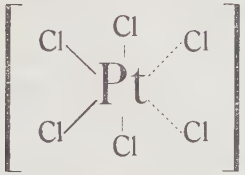
$$Co\,(NO_2)_3 + 3\,Na\,NO_2\ ,$$

ist seinem ganzen Verhalten nach ein komplexes Anion vorhanden, welches aus dem Kobaltatom und den sechs NO_2-Resten besteht. Ionisierte Salpetrigsäurereste sind in seiner wässerigen Lösung nicht enthalten, denn Essigsäure, die sonst Nitrite zersetzt, wirkt darauf nicht ein. Ausserdem kann man die drei Natriumatome durch andere Alkali- und Erdalkali-Metalle ersetzen, ohne wesentliche Aenderung des ursprünglichen Salzes. Es fragt sich nun, wie die sechs NO_2-Reste an das Kobaltatom gebunden sind, es bleibt nichts

übrig, als hierfür Nebenvalenzen anzunehmen, die entweder vom Stickstoffatom der NO_2-Gruppe oder von einem der Sauerstoffatome derselben ausgehen können. Man hat gelbe Farbe bis jetzt besonders bei solchen Komplexen gefunden, bei welchen sämtliche Koordinationsstellen von Stickstoffatomen durch Haupt- und Nebenvalenzen besetzt sind. Als Beispiel nenne ich das oben schon erwähnte gelbe Hexammin-Kobaltichlorid. Hieraus ist zu schliessen, dass auch im komplexen Anion des Kobaltinatriumnitrits die sechs NO_2-Reste durch die Stickstoffatome an das Kobaltatom gebunden sind und zwar drei durch Hauptvalenzen und drei durch Nebenvalenzen:

Die drei NO_2-Reste, die durch Nebenvalenzen an das Kobaltatom gebunden sind, sättigen ihre Hauptvalenzen durch die drei Natriumatome, die in indirekter Bindung sich im Kation befinden.

Bei der grossen Klasse der Doppelhalogenide vom Typus des Kaliumplatinchlorids besteht das komplexe Anion aus dem betreffenden Metallatom und sechs Chloratomen. Von diesen müssen vier durch Hauptvalenzen und zwei durch Nebenvalenzen gebunden sein. Die zwei letzteren sättigen ihre Hauptvalenzen durch die beiden Kaliumatome, die ausserhalb des Komplexes stehen:



Hier ist zu bemerken, dass nach dieser Formel vier Chloratome anders gebunden erscheinen als die übrigen zwei. Dies könnte die Meinung erwecken, als seien die Chloratome im komplexen Anion nicht gleichartig. Das ist aber nicht der

Fall, man ist daher neuerdings geneigt, bei einem solchen komplexen Anion nur eine Art von Valenzen anzunehmen und sie Koordinationsvalenzen zu nennen. Es scheint überhaupt neueren Untersuchungen zufolge, dass in einem Komplex das Centralatom, welches nach der obigen Formulierung Haupt- und Nebenvalenzen ausübt, tatsächlich nur eine Art von Valenzen äussert. Für diese Valenzen, die weder Haupt- noch Nebenvalenzen sind, hat man bis jetzt noch keine besondere Schreibweise eingeführt, auch der oben angeführte Name, Koordinationsvalenz, ist noch nicht angenommen. A. Werner schreibt zwischen sechs Chloratome und das Platinatom im Kaliumplatinchlorid Punkte.

$$\left[\begin{matrix} Cl & & Cl \\ Cl & Pt & Cl \\ Cl & & Cl \end{matrix}\right] K_2 .$$

Dass Hydrate von Salzen und Ammoniakadditionsverbindungen in Parallele zu stellen sind, hatte schon Heinrich Rose in den fünfziger Jahren ausgesprochen, den Beweis aber, dass Wasser Ammoniak in den Metallammoniakverbindungen ersetzen kann, hat erst S. M. Jörgensen geliefert, indem er zeigte, dass durch Ersatz von einem Molekül Ammoniak durch ein Molekül Wasser im Hexammin-Kobaltichlorid zwar die Farbe wesentlich geändert wird — die wasserhaltige Verbindung ist rosarot — aber die drei Chloratome nach wie vor in wässeriger Lösung ionisieren, sodass also das neue komplexe Kation aus einem Kobaltatom, fünf Ammoniakmolekülen und einem Wassermolekül besteht. Man hat nun weiter gefunden, dass bei den Kobaltammoniakverbindungen bis zu vier Moleküle Ammoniak durch Wasser ersetzt werden können, und bei den Chromammoniakverbindungen alle sechs Ammoniakmoleküle:

$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$

Hexamminchromichlorid (gelb) — Hexaaquochromichlorid (violett)

Die Bindung des Wassers an das Metallatom kommt dadurch zu Stande, dass der Sauerstoff in ihm ausser den beiden durch die Wasserstoffatome gesättigten Hauptvalenzen noch eine Nebenvalenz gegen das Metallatom äussert:

$$\left[Cr\cdots\left(O\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right)_6\right] Cl_3 .$$

Auf diese Weise ist es möglich, bei einer grossen Anzahl von Hydraten das Wasser, das früher in unbestimmter Weise als Kristallwasser bezeichnet worden war, in die Konstitutionsformel der betreffenden Verbindung aufzunehmen. Viele Metallsalzhydrate haben sechs Moleküle Wasser; Werner ist geneigt, alle diese den Hexamminverbindungen an die Seite zu stellen, sie also an das Metallatom durch Nebenvalenzen gebunden anzunehmen. Das Metallatom zeigt, wie in den Metallammoniakverbindungen die Koordinationszahl sechs. Bei den Hydraten, welche mehr als sechs Moleküle Wasser enthalten, ist man genötigt, entweder Doppelmoleküle Wasser anzunehmen, wie in den Alaunen, oder einzelne Wassermoleküle als zum Anion gehörig anzusehen, wie bei den Vitriolen mit sieben Wasser und einigen Nitraten mit neun Wasser:

$$\left[Al\ (H_4O_2)_6\right]\begin{matrix}SO_4\\SO_4K\end{matrix}; \quad \left[Fe\ (H_2O)_6\right] SO_4\ H_2O ;$$

$$\left[Cr\ (H_2O)_6\right] (NO_3)_3\ (H_2O)_3 .$$

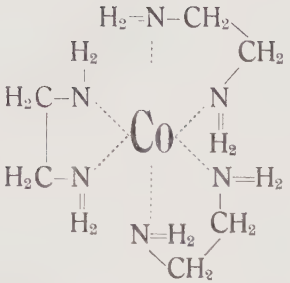
Von den Hydraten mit weniger als sechs Molekülen Wasser lassen sich diejenigen mit vier Molekülen als Tetraquoverbindungen mit der Koordinationszahl vier des Centralatoms ansehen. Hierzu sind auch einige Hydrate mit fünf Molekülen Wasser zu rechnen, wobei das fünfte Molekül dem Anion angehören muss. Dies ist z. B. beim Kupfervitriol der Fall:

$$\left[Cu\ (H_2O)_4\right] SO_4 . H_2O .$$

Die Konstitution der wasserärmeren Hydrate, besonders der

Leichtmetalle, ist zur Zeit in befriedigender Weise noch nicht anzugeben.

Was die Zahl der Nebenvalenzen betrifft, die ein Atom, das seine Hauptvalenzen gesättigt hat, äussern kann, so beträgt diese bei den Metallatomen, wie oben (S. 4) schon ausgeführt, in einer grossen Zahl von Fällen sechs, aber auch weniger. Es frägt sich, wieviel Nebenvalenzen die Metalloide zu entwickeln vermögen. Es handelt sich hier im wesentlichen um das Stickstoffatom im Ammoniak, um das Sauerstoffatom im Wasser und um einzelne Halogenatome in den Doppelhalogeniden. Es hat sich gezeigt, dass diese Metalloide je nur eine Nebenvalenz zu äussern vermögen, und dass man auch die kompliziertesten Verbindungen mit der Annahme dieser einen Nebenvalenz befriedigend formulieren kann, und zwar ist dies der Fall nicht nur beim Ammoniak und beim Wasser, sondern auch bei allen Stickstoff- und Sauerstoff-Verbindungen, die man als Derivate des Ammoniaks und Wassers ansehen kann, d. h. bei Aminen (primären, sekundären und tertiären), dann bei Hydroxyden und Oxyden anorganischer und organischer Art. Wie sich die Formulierung im einzelnen gestaltet, ist im folgenden an einigen charakteristischen Fällen, die für ganze Körperklassen Geltung haben, ausgeführt. Stickstoffverbindungen, welche das Ammoniak in den Metallammoniakverbindungen ersetzen können, sind z. B. Hydroxylamin, Hydrazin, Aethylendiamin, Pyridin, Phenanthrolin. In allen diesen äussert das Stickstoffatom nie mehr als eine Nebenvalenz. Ein Molekül eines Diamins ersetzt hierbei natürlich zwei Moleküle Ammoniak. Dem gelben Hexamminkobaltichlorid entspricht das gleichfalls gelbe Triaethylendiammin-Kobaltichlorid. Die folgende Formel soll veranschaulichen, wie der Stickstoff, der seine drei Hauptvalenzen abgesättigt hat, noch eine Nebenvalenz gegen das Metallatom hin äussert:



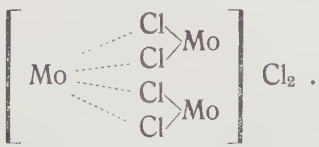
Dass auch Nebenvalenzen, welche Halogenatome äussern, den Zusammenhalt von Verbindungen und eigentümlich gebauten Komplexen bedingen können, zeigen Verbindungen, wie das Quecksilberchlorür und das von Blomstrand entdeckte Molybdänchlorid Mo_3Cl_6. Dem ersteren kommt die verdoppelte einfache Formel Hg_2Cl_2 zu, und Werner bindet die Quecksilberatome durch Nebenvalenzen an die Chloratome:

$$Hg—Cl$$
$$\vdots$$
$$Cl—Hg\ .$$

Das angeführte Blomstrandsche Molybdänchlorid ist dadurch ausgezeichnet, dass zwei Chloratome in ihm durch andere Säurereste ersetzbar sind. Es stellt also das Chlorid einer Base $Mo_3Cl_4(OH)_2$ dar:

$$\left[Mo_3\ Cl_4\right]Cl_2\ .$$

Im komplexen Kation Mo_3Cl_4 sind nun wiederum die Molybdänatome seitens eines Molybdänatoms und der Chloratome durch die Wirkung von Nebenvalenzen miteinander verbunden, wie es folgende Formel veranschaulicht:



Viel mannigfaltiger als beim Stickstoff und bei den Halogenen sind die Verbindungen, welche durch Neben-

valenzen, die der Sauerstoff äussert, zu Stande kommen. Die einfacheren Fälle betreffen den Ersatz des Wassers in den Aquoverbindungen durch Alkohole[2]), ferner, wie man neuerdings gefunden hat, durch Phenole[3]), ausserdem durch Ketone[2]), Aldehyde, Fettsäuren[2]) und Fettsäureester[2]). Die Vereinigung dieser Verbindungen mit dem Metallatom vermittelt der Sauerstoff durch eine Nebenvalenz:

$$Mg\,Cl_2 \,.\, 6C_2H_5\,OH = \left[Mg\left(\overset{H}{O}{-}C_2H_5\right)_6\right] Cl_2\,;$$

$$\underset{\text{Kaliumformiat}}{2\,H\,COOK} \,.\, \underset{\text{Brenzcatechin}}{7\,C_6H_4(OH)_2} =$$

$$\left[K\left(\overset{H}{O}{-}C_6H_4{-}OH\right)_3\right] HCOO + \left[K\left(\overset{H}{O}\,C_6H_4OH\right)_4\right] HCOO;$$

$$CaCl_2 + 4\,C_6H_4(OH)_2 + 2\,C_2H_5OH = \left[Ca\begin{pmatrix}\overset{H}{O}C_6H_4OH)_4\\ OC_2H_5)_2\end{pmatrix}\right] Cl_2\,.$$

In diesen Verbindungen besetzt das Brenzkatechin nur eine Koordinationsstelle:

$$Mg\,Cl_2 + 6\,CH_3\,CO\,CH_3 = \left[Mg\left(\begin{matrix}CH_3\\ |\\ O{-}C\\ |\\ CH_3\end{matrix}\right)_6\right] Cl_2\,;$$

$$\underset{\text{Zimmtaldehyd}}{SbCl_5 + C_6H_5CH{=}CHC\begin{matrix}O\\ H\end{matrix}} = \begin{matrix}Cl\\ |\\ Cl\diagdown\diagup Cl\\ Sb\\ Cl\diagup\diagdown Cl\\ |\\ Cl\end{matrix} O{-}\underset{H}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CHC_6H_5\,;^{4})$$

[2]) Werner, „Neuere Anschauungen", 3. Auflage, S. 209.

[3]) Weinland und W. Denzel, Ber. D. chem. Ges. **47**, 2244, 2990. 1914.

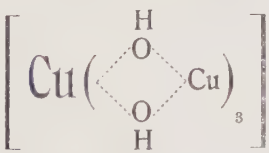
[4]) A. Rosenheim und W. Levy, Ber. D. chem. Ges. **37**, 3662. 1904.

$$Mg\,Br_2 + 6\,CH_3\,COOH = \left[Mg\left(O - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} - CH_3\right)_6\right] Br_2\,;$$

$$Mg\,J_2 + 6\,CH_3\,COO\,C_2H_5 = \left[Mg\left(O - \underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{C}} - CH_3\right)_6\right] J_2\,.$$

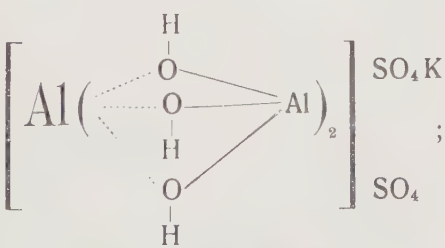
Bei diesen Fettsäureverbindungen lässt sich nicht entscheiden, ob es das doppelt an den Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatom, oder das Hydroxyl-Sauerstoffatom der Carboxylgruppe ist, welches die Nebenvalenz äussert.

Treten Metallhydroxyde an die Stelle des Wassers in den Aquoverbindungen, so entstehen basische Salze, welche auf diese Weise eine befriedigende Formulierung finden, während die früher aufgestellten Konstitutionsformeln einen gezwungenen Eindruck machten. Hierher gehört z. B. das basische Kupferchlorid, $CuCl_2 . 3Cu(OH)_2$, der Atakamit, welcher hiernach folgendermassen geschrieben werden muss:



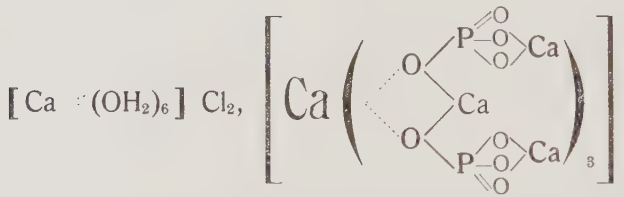
ferner der Alaunstein,

$$Al\,K\,(SO_4)_2 = 2\,Al(OH)_3 =$$

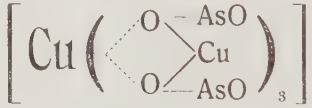


man sieht, dass hier ein Alaun vorliegt (s. oben S. 7), in welchem die Wassermoleküle durch die Aluminiumhydroxydmoleküle ersetzt sind.

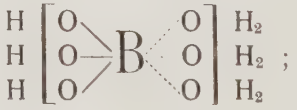
Statt Metallhydroxyden können auch Sauerstoffsalze die Stelle des Wassers in den Aquoverbindungen einnehmen. Bei der Klasse der Apatite z. B. treten an die Stelle der sechs Wassermoleküle im $Ca\ Cl_2 . 6H_2O$ drei Moleküle tertiäres Calciumphosphat:

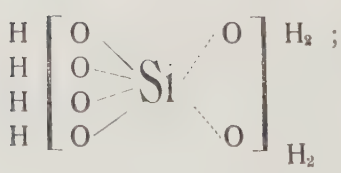


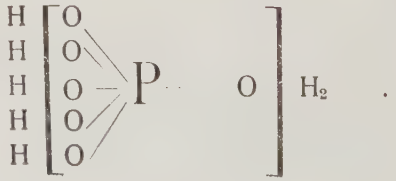
Bei Verbindungen von der Art des Schweinfurter Grüns, $Cu(CH_3COO)_2 + 3((AsO_2)_2Cu)$ vereinigen sich mit dem Kupferatom drei Moleküle Kupfermetaarsenit vermittelst Nebenvalenzen:



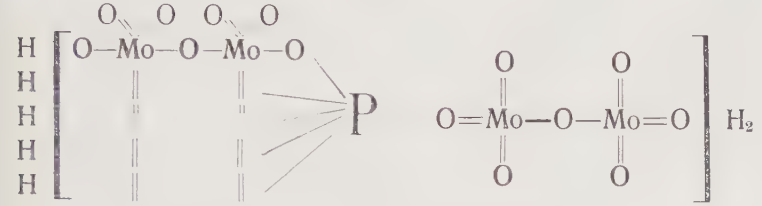
Bei den Heteropolysäuren vom Typus der Bor- und Kieselwolframsäure und Phosphormolybdänsäure denkt man sich bei der Borsäure, Kieselsäure und Phosphorsäure soviel Wassermoleküle addiert, dass die Koordinationszahl für den Sauerstoff sechs beträgt. Hierdurch entstehen folgende hypothetische Säuren:







Werden in diesen Säuren die Sauerstoffatome durch die zweiwertigen Reste W_2O_7 oder Mo_2O_7 ersetzt, so entstehen die oben genannten Heteropolysäuren, z. B. die Phosphormolybdänsäure:

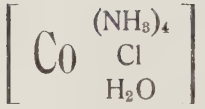


Aber auch die Isopolysäuren wie die Di- und Tri-Chromate, ferner die sauren Jodate schreibt A. Werner so, dass die Bindung durch Nebenvalenzen im Sinne folgender Formel bewerkstelligt ist:

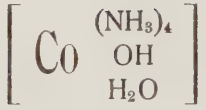
Kaliumdichromat

Kaliumbijodat.

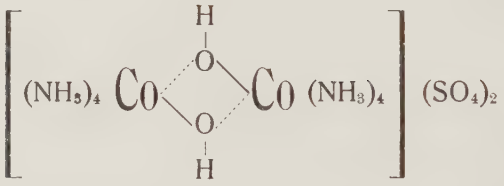
Durch Nebenvalenzen von Sauerstoffatomen hängen ferner die Kobaltatome bei zahlreichen sogenannten mehrkernigen Metallammoniakverbindungen miteinander zusammen. Wie dies bei Sauerstoffatomen, die in Form von OH-Gruppen vorhanden sind, geschieht, zeigt die Bildung folgender mehrkerniger Metallammoniakverbindung. Lässt man auf das Chloro-aquo-tetrammin-kobaltisulfat (I) Ammoniak einwirken, so wird das Chloratom des komplexen Kations durch Hydroxyl ersetzt, es entsteht Hydroxo-aquo-tetrammin-kobaltisulfat (II). Erhitzt man dieses, so verliert es Wasser und zwei Moleküle vereinigen sich miteinander zu der zweikernigen Kobaltammoniakverbindung Oktammin-diol-dikobaltisulfat (III).



I

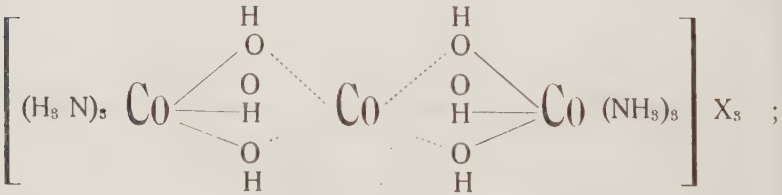


II

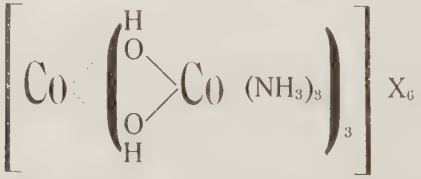


III

Als Ol-Gruppen bezeichnet man solche Hydroxylgruppen, welche dadurch, dass der Sauerstoff eine Nebenvalenz äussert, zum Zusammenhalt einer komplexen Verbindung dienen und keinen basischen Charakter zeigen. Auf diese Weise können drei- und vierkernige Metallammoniakverbindungen entstehen, wie folgende Fälle zeigen:



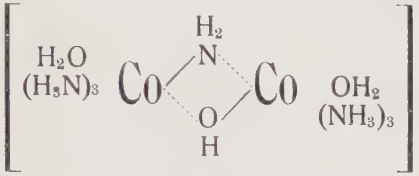
Hexammin-Hexol-Trikobaltisalze



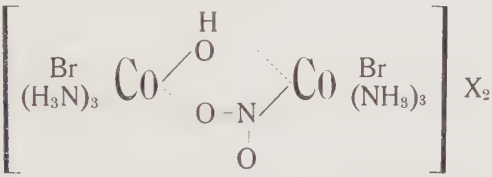
Dodekammin-Hexol-Tetrakobaltisalze

Nebenbei sei hier bemerkt, dass wie Hydroxylgruppen, so auch Aminogruppen zum Zusammenhalt mehrkerniger Ammoniakverbindungen dienen können, indem der Stickstoff

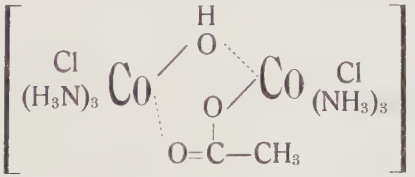
noch eine Nebenvalenz entwickelt. Hierher gehören z. B. die Di-aquo-hexammin-μ-amino-ol-dikobaltisalze:



Ausser den Sauerstoffatomen in Hydroxylgruppen können aber auch Sauerstoffatome von Sauerstoffsäuren die Bindung von Metallatomen vermitteln, indem sie Nebenvalenzen äussern. Jedes Sauerstoffatom entwickelt auch hier nie mehr als eine Nebenvalenz. Hierher gehörige Verbindungen sind z. B. die folgenden:



Dibromohexammin-μ-nitro-ol-dikobaltisalze.



Dichlorohexammin-μ-acetato-ol-dikobaltisalze.

Es ist zurzeit nicht mit Sicherheit festzustellen, ob das doppelt an das Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoffatom der Carboxylgruppen (wie es in der obigen Formel dargestellt ist) die Nebenvalenz zum anderen Kobaltatom hin äussert oder das Hydroxylsauerstoffatom der Carboxylgruppe. Dass beide Arten von Sauerstoffatomen Nebenvalenzen entwickeln können, zeigen die oben S. 10, 11 angeführten Verbindungen von Aethylalkohol und Aceton mit Erdalkalichloriden.

Die Rolle, die die Fettsäurereste bei den mehrkernigen Metallammoniakverbindungen spielen, vermögen sie aber auch, wie die Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt haben, bei ihren eigenen Salzen gewisser Schwermetalle auszuüben. Dies wurde zuerst bei den Chromiacetaten beobachtet. Es lässt sich ein solches darstellen, welches auf 3 Chromatome 7 Essigsäurereste und 2 Hydroxylgruppen enthält:

$$Cr_3\ (CH_3\ COO)_7\ (OH)_2\ .$$

Bei diesem Acetat besteht die interessante Tatsache, dass einer der 7 Essigsäurereste leicht durch beliebige andere Säurereste ersetzt werden kann, ohne wesentliche Aenderung der Haupteigenschaften der Verbindung. Die so z. B. mittels Salzsäure oder Schwefelsäure entstehenden Salze zeigen folgende Zusammensetzung:

$$Cr_3\ (CH_3\ COO)_6\ Cl\ (OH)_4 + 8\ H_2O\ ;$$

$$Cr_3\ (CH_3\ COO)_6\ {}^1/_2\ SO_4\ (OH)_2 + 8\ H_2O\ .$$

Hieraus geht hervor, dass in diesen Salzen, sowohl wie im Acetat 3 Chromatome, 6 Essigsäurereste und 2 Hydroxylgruppen ein komplexes Kation bilden, der siebente Essigsäurerest bezw. der Chlor- und der Schwefelsäurerest befinden sich im Anion:

$$\left[Cr_3 \begin{matrix} (CH_3\ COO)_6 \\ (OH)_2 \end{matrix} \right] Cl + 8H_2O;\ {}^1{}_2\ SO_4 + 8H_2O\ .$$

Das komplexe Kation ist so beständig, dass aus der wässerigen Lösung der Salze durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur kein Chromhydroxyd gefällt wird. Dies ist erst beim Erhitzen der Fall. Man hat dann gefunden, dass ausser der Essigsäure noch mehrere andere Fettsäuren dasselbe Kation mit Chrom bilden, und dass ferner das Eisen mit Essig-

säure und Ameisensäure den analogen Komplex gibt. Dieser ist enthalten in den tiefroten Acetaten, welche sowohl beim Versetzen von Eisenchloridlösung mit Alkaliacetaten, als beim Lösen von Ferrihydroxyd in Essigsäure entstehen. Auch von diesem Hexaacetato-triferrikation lassen sich Salze mit beliebigen Säuren darstellen. Ich erwähne das orangerote Nitrat und das ziegelrote Chloroplatinat:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(CH_3\ COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] NO_3 + 4\,H_2O\,;\ {}^1{}_2\,PtCl_6 + 5\,H_2O\,.$$

Des weiteren hat sich herausgestellt, dass auch die Benzoesäure und die 3 Oxybenzoesäuren mit Eisen diesen Komplex geben, z. B. ist der bekannte fleischrote Niederschlag, den Alkalibenzoate aus Ferrisalzen fällen, das Monobenzoat der Hexabenzoato-Triferribase:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}C_6H_5\ COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] C_6H_5\ COO\,.$$

Gerade von dieser Base lassen sich sehr gut kristallisierte Salze mit anorganischen Säuren darstellen. Ob die Salze anderer Schwermetalle mit Carbonsäuren das analoge oder ein anderes Kation enthalten, ist noch nicht untersucht. Dagegen liessen sich beim Chrom sowohl wie beim Eisen komplexe Kationen auffinden, welche weniger als 6 Carbonsäurereste im Kation enthielten, aber immer drei Chrom- bezw. drei Eisenatome. Bei den Chromiacetaten wurden violette, komplexe Kationen beobachtet mit fünf bezw. drei Essigsäureresten:

$$\left[Cr_3 \begin{matrix}(CH_3\ COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right] CH_3\,COO + 12\,H_2O\,;$$

$$\left[Cr_3 \begin{matrix}(CH_3\ COO)_3\\(OH)_{4,5}\end{matrix}\right] (CH_3\ COO)_{1,5} + 14\,H_2O\,.$$

Ebenso bildet die Benzoesäure mit dem Eisen nicht bloss den obigen Hexabenzoatokomplex, sondern auch einen solchen mit fünf und einen solchen mit drei Benzoesäureresten:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(C_6H_5\,COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5\,COO;$$

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(C_6H_5\ \ COO)_3\\O\\(OH)_3\end{matrix}\right]\ C_6H_5\ \ COO\ .$$

Die sogenannte „basische Fällung von Ferriacetat" enthält auf drei Eisenatome einen Essigsäurerest:

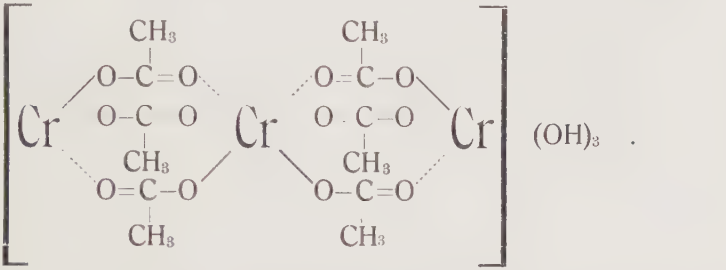
$$\left[Fe_3 \begin{matrix}CH_3\ \ COO\\(OH)_2\\3\,O\end{matrix}\right]\ .$$

Das Hexaacetato-trichromikation nimmt 3 Moleküle Pyridin bezw. Ammoniak auf, ohne dass Essigsäurereste auswandern, wie dies beim Eintritt von Ammoniak bei den Metallammoniakverbindungen sonst der Fall ist. Auch ist die Farbe dieser Amminverbindungen nicht wesentlich verschieden von der der reinen Acetatobasen, sie sind blassgrün.

Dagegen findet bei der Einwirkung von Pyridin auf die Salze der roten Hexaacetato-triferribase völlige Kernänderung statt, das neue Kation besteht aus vier Eisenatomen, sechs Essigsäureresten und dreisechs Pyridinmolekülen. Die Chloride dieser Base sind gelbgrün.

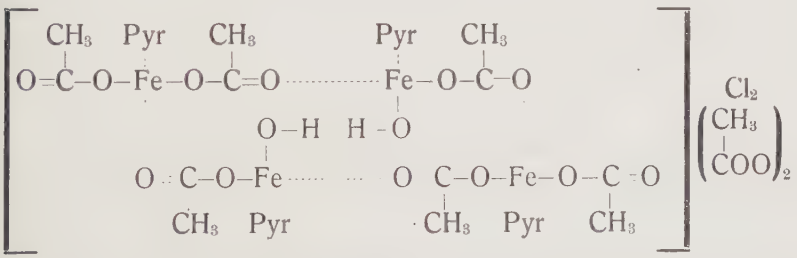
Was die Konstitution dieser aus mehreren Metallatomen und Carbonsäureresten bestehenden komplexen Kationen betrifft, so wird der Zusammenhalt der Metallatome auch hier, wie bei den essigsäurehaltigen mehrkernigen Kobaltammoniakverbindungen (s. oben S. 15) durch Nebenvalenzen, welche

die Sauerstoffatome der Carboxylgruppe äussern, bewirkt. Die Möglichkeiten sind aber hier ziemlich viele, A. Werner hält folgende Anordnung für wahrscheinlich:



Von den drei Hydroxylgruppen gehören noch zwei zum Kation; ich habe sie vorläufig alle ins Anion geschrieben, da ihre Bindung innerhalb des Komplexes willkürlich ist.

Ein Bild von der Konstitution des oben erwähnten komplexen Kations des Chlorid-acetates der Hexaacetato-dihydroxo-tetrapyridin-tetraferribase soll folgende Formel geben:



Dass die Bindung der Eisenatome im Prinzip durch Nebenvalenzen, welche von den Sauerstoffatomen der Carboxylgruppe ausgehen, bewirkt wird, kann als sicher angenommen werden, dagegen sind die aufgestellten Formeln vorläufig nicht beweisbar, da andere Anordnungen nicht ausgeschlossen werden können. Man ist hier etwa in derselben Lage wie bei der Frage nach der Konstitution der Disaccharide.

Fasst man das bisher über die Konstitution der Ferrisalze von nicht substituierten Carbonsäuren Erforschte zu-

sammen, so ergibt sich, dass die einen, wie diejenigen der Oxalsäure und der Malonsäure, komplexe Anionen der Zusammensetzung

$$\left[Fe\,(C_2\,O_4)_3\right]\lessgtr \quad \text{und} \quad \left[Fe\,(C_2\,O_4)_2\right]-,$$

enthalten, die anderen dagegen komplexe mehrkernige Kationen, welche aus drei Eisenatomen und meistens sechs, in einigen Fällen aber auch weniger, Säureresten bestehen:

$$\left[Fe_3^{(RCOO)_6}_{(OH)_2}\right]X\,;\ \left[Fe_3^{(RCOO)_5}_{(OH)_3}\right]X\,;\ \left[Fe_3^{(RCOO)_3}_{(OH)_5}\right]X\ .$$

Nur die Ameisensäure bildet mit Eisen sowohl komplexe Anionen: $\left[Fe\,(HCOO)_6\right]\lessgtr$, wie Kationen: $\left[Fe_3^{(HCOO)_6}_{(OH)_2}\right]X$.

Bei Dicarbonsäuren war die Fähigkeit, das komplexe Kation zu bilden, nicht beobachtet worden.

Besonders ist hervorzuheben, dass die Annahme, das Eisen bilde mit Carbonsäuren gewöhnliche Salze der älteren Formulierung wie z. B.

$$Fe\,(CH_3\,COO)_3$$

für Ferriacetat, unrichtig ist; es handelt sich bei diesen Ferrisalzen stets um Komplexe. Auch Salze der Hexaquoferribase mit Carbonsäuren sind bis jetzt nicht aufgefunden worden.

Die vorliegende Arbeit enthält die Ergebnisse einer Untersuchung über die Konstitution der Ferrisalze nicht substituierter Mono-, Di- und Tricarbonsäuren der verschiedensten Art.

Es wurde gefunden,

1. dass die Eisensalze der Monocarbonsäuren durchweg das komplexe Kation mit drei Eisenatomen und sechs oder weniger als sechs Säureresten enthalten. Eisensalze, welchen komplexe Anionen zu Grunde liegen, wurden nicht beobachtet. Die einzige Monocarbonsäure,

die gleichzeitig komplexe Anionen und Kationen bildet, ist, soweit bis jetzt bekannt, die Ameisensäure. Die untersuchten Monocarbonsäuren sind carbocyclische und heterocyclische. Es sind die folgenden: α-Naphtoesäure, Zimmtsäure, Brenzschleimsäure und 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure.

2. dass auch die Ferrisalze der nicht substituierten Dicarbonsäuren vorwiegend das komplexe Kation mit drei Eisenatomen enthalten; in diesen kommen auf die drei Eisenatome in der Regel drei Säurereste, entsprechend den sechs bei den Monocarbonsäuren. Dagegen liessen sich von der Oxalsäure und Malonsäure Ferriverbindungen, welche das komplexe Kation enthalten, nicht darstellen. Diese bilden mit Eisen ausschliesslich die wiederholt erwähnten komplexen Anionen. Die untersuchten Dicarbonsäuren sind die drei Phtalsäuren, die Campfersäure, die Bernsteinsäure, Fumarsäure und Maleinsäure und endlich die Oxalsäure und Malonsäure.
3. dass auch die Ferrisalze der Tricarbonsäuren höchst wahrscheinlich das komplexe Triferrikation enthalten. Es wurden die Ferrisalze der Aconitsäure und Hemimellitsäure untersucht.

Im ganzen wurde festgestellt, dass den Eisensalzen der verschiedensten nicht substituierten Mono-, Di- und Tricarbonsäuren das komplexe mehrkernige Kation mit drei Eisenatomen zu Grunde liegt.

Allgemeiner Teil.

Bei den Chromiacetaten wurde zum erstenmale die Beobachtung gemacht[5]), dass ein dreiwertiges Schwermetall mit einer Carbonsäure ein mehrkerniges, eigentümlich zusammengesetztes Kation zu bilden vermag. Dieses besteht aus drei Atomen Chrom und sechs Essigsäureresten:

$$\left[Cr_3\ (CH_3\ COO)_6\right]$$

So geschrieben erscheint dieses Kation als dreisäurig, es tritt zwar so auf, aber im ganzen selten. In der Regel ist es ein- oder zweisäurig und enthält dann noch zwei, bezw. eine Hydroxyl-Gruppe. Einsäurig ist es z. B. im Chlorid und in dem sehr charakteristischen Chloroplatinat:

$$\left[Cr_3\ \begin{matrix}(CH_3\ COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] Cl + 8\ H_2O\ ;\ {}^1{}_2Pt\ Cl_6 + 5\ H_2O\ ,$$

sowie in zahlreichen anderen Salzen[5]); zweisäurig im Chlorid-acetat und dreisäurig im Bichromat-acetat und im Triacetat: [5])

$$\left[Cr_3\ \begin{matrix}(CH_3\ COO)_6\\OH\end{matrix}\right] \begin{matrix}CH_3\ COO\\Cl\end{matrix} + 4\ H_2O\ ;$$

$$\left[Cr_3\ (CH_3\ COO)_6\right] \begin{matrix}Cr_2\ O_7\\CH_3\ COO\end{matrix} + 2\ H_2O\ ;$$

$$\left[Cr_3\ (CH_3\ COO)_6\right] (CH_3\ COO)_3 + 3\ H_2O$$

[5]) Weinland in Gemeinschaft mit M. Fiederer, Th. Schumann und P. Dinkelacker: Ber. D. chem. Ges. **41**, 3236. 1908; **42**, 2997. 1909. — A. Werner ebenda **41**, 3447. 1908.

Es ist natürlich dasselbe, wenn man die Verbindungen als Salze einer Hexacetato-trichromibase bezeichnet:

$$\left[Cr_3\ (CH_3\ COO)_6\right]\ (OH)_3\ .$$

Diese Base bilden ausser der Essigsäure noch zahlreiche andere Fettsäuren. [6])

Später hat dann Weinland in Gemeinschaft mit E. Gussmann [7]) festgestellt, dass die analoge Hexacetatotriferribase den gewöhnlichen roten Ferriacetaten zu Grunde liegt. Diese stellen Acetate jener Base vor, welche sich daher in den tiefroten Lösungen befindet, die man aus Ferrisalzen und Alkaliacetaten oder aus Ferrihydroxyd und Essigsäure erhält. Die Bildung des tiefroten Hexaacetato-triferri-Kations ist die Ursache der bekannten Essigsäure-Eisenchloridreaktion. Wir erwähnen von dieser Base das ziegelrote Monoacetat und das charakteristische, orangerote Chloroplatinat:

$$\left[Fe_3\ \begin{matrix}(CH_3\ COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]\ CH_3\ COO + 1\ H_2O\ ;\ {}^1/_2\ PtCl_6 + 5\ H_2O\ .$$

Man erhält das erstere Salz aus einer Lösung von Ferrihydroxyd in Essigsäure, das zweite aus einer beliebigen konzentrierten Ferriacetatlösung (s. oben) auf Zusatz von Platinchloridchlorwasserstoffsäure. Es ist isomorph mit dem oben (S. 22) angeführten Chloroplatinat der Hexaacetato-trichromibase.

Auch die Alkalisalze der anderen niederen Fettsäuren geben mit Eisenchlorid bekanntlich eine tiefrote Färbung. Bis jetzt ist von der Ameisensäure

[6]) A. Werner, l. c. 3450. — Weinland und Höhn, Z. anorg. Chem. **69**, 158. 1910.

[7]) Ber. D. chem. Ges. **42**, 3881. 1909; Z. anorg. Chem, **66**, 157; **67**, 250. 1910.

nachgewiesen, dass den roten Ferriformiaten[8]) die der Hexaacetato-triferribase entsprechende Formiatobase zu Grunde liegt. Aber man wird unbedenklich die analoge komplexe Ferribase in den roten Lösungen der Eisensalze auch der anderen niederen Fettsäuren annehmen dürfen. dass auch schwerlösliche Ferrisalze organischer Säuren diese Base als Kation enthalten können, hat Weinland und A. Herz[9]) bei den Ferribenzoaten nachgewiesen. Von der Hexabenzoato-triferribase lassen sich ausgezeichnet kristallisierte Salze mit beliebigen Säuren darstellen. Ich erwähne ein Chloroplatinat, ein Perchlorat, ein Monobenzoat, ein Perchloratbenzoat, ein Dibenzoat und ein Tribenzoat:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(C_6H_5\ COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]_{1/2} PtCl_6 + 2\,H_2O\ ;\ ClO_4 + 3\,H_2O\ ;$$

$$C_6H_5\ COO + 2^1/_2\ H_2O\ ;$$

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(C_6H_5\ COO)_6\\OH\end{matrix}\right] \begin{matrix}ClO_4\\C_6H_5\ COO\end{matrix} + H_2O\ ;\ (C_6H_5\ COO)_2\ ;$$

$$\left[Fe_3\ (C_6H_5\ COO)_6\right]\ (C_6H_5\ COO)_3\ .$$

Die Ferrisalze der bisher untersuchten, nicht substituierten Monocarbonsäuren stellen somit sämtlich Salze der wiederholt genannten komplexen Base aus drei Eisenatomen und sechs Säureresten mit der betreffenden organischen Säure vor. Dagegen bilden die niederen Glieder der Dicarbonsäuren, nämlich die Oxalsäure und die Malonsäure, wie schon seit längerer Zeit bekannt ist, mit Eisen komplexe Anionen, d. h. Säuren. Die komplexen Anionen

[8]) Belloni, Arch. Pharm. **247**, 123. 1909. — Weinland und H. Reihlen, Ber. D. chem. Ges. **46**, 3144. 1913.

[9]) Ber. D. chem. Ges. **45**, 2662, 1912.

der Oxalsäure und Malonsäure enthalten auf ein Atom Eisen zwei oder drei Säurereste, sie sind also einfacher zusammengesetzt als die komplexen Kationen. Sie stellen ein- oder dreibasische Säuren vor. Die einbasischen sind olivenbraun, die dreibasischen grün gefärbt; ich führe die Kaliumsalze [10]) an:

$$\left[Fe(C_2O_4)_2\right]K + 2{,}5\,H_2O\,;\quad \left[Fe(C_2O_4)_3\right]K_3 + 3\,H_2O$$

Die einzige nicht substituierte Monocarbonsäure, die mit Eisen sowohl ein komplexes Anion, als das Triferri-Kation bildet, ist die Ameisensäure, wie Weinland mit H. Reihlen [11]) gefunden hat. Das komplexe Anion enthält auf 1 Atom Eisen 6 Ameisensäurereste und ist daher dreibasisch. Da es ausserdem blassgrün gefärbt ist, ist es dem Anion der Trioxalato-ferrisäure (s. oben) in jeder Hinsicht an die Seite zu stellen. Ich erwähne das Natriumsalz:

$$\left[Fe(H\,COO)_6\right]Na_3\,.$$

Ich bemerke noch, dass die roten Ferriformiate, welche man aus Eisenchlorid und Natriumformiat bekommt, beide Komplexe enthalten, dass sie also Salze der Hexaformiato-Ferrisäure mit der Hexaformiato-triferribase vorstellen, z. B.

$$\left[Fe(H\,COO)_6\right]\left[Fe_3\begin{matrix}(H\,COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]_3 + 14\,H_2O\,;$$

man ersieht hieraus, wie verwickelt Eisensalze zusammengesetzt sein können.

Eisensalze substituierter organischer Säuren sind bis jetzt im wesentlichen nur von einigen Oxysäuren untersucht worden. Die Glycolsäure und

---

[10]) Edler und Valenta, Monatshefte für Chemie **1**, 763, 1880.
[11]) Ber. D. chem. Ges. **46**, 3144, 1913.

die Weinsäure bilden, wie Paira fand[12]), komplexe Anionen, deren Zusammensetzung aus den Formeln der folgenden Salze hervorgeht:

$$\left[Fe\begin{pmatrix}CH_2O\\COO\end{pmatrix}_2\right]K + H_2O \; ; \; \left[Fe\,C_4H_2O_6\right]Na + 5\,H_2O\,.$$

Der Komplex der Glycolsäure ist grün, der der Weinsäure ist gelb.

Was die Ferrisalze substituierter aromatischer Säuren betrifft, so ist bis jetzt nur über diejenigen der drei Oxybenzoesäuren gearbeitet worden[13]). Alle drei bilden die Triferri-Hexaoxybenzoatobase, die Salicylsäure aber ausserdem zwei komplexe Anionen, und zwar eines mit zwei, das andere mit drei Salicylsäureresten auf ein Atom Eisen:

$$\left[Fe\begin{pmatrix}C_6H_4\;COO\\O\end{pmatrix}_2\right]K + 4\,H_2O$$

Kaliumsalz der Disalicylato-ferrisäure;

$$\left[Fe\begin{pmatrix}C_6H_4\;COO\\O\end{pmatrix}_3\right]K_3 \quad 1_{\frac{1}{2}}\,H_2O$$

Kaliumsalz der Trisalicylato-ferrisäure.

Ich erwähne noch, dass die bekannte Salicylsäure-Eisenchloridreaktion wahrscheinlich auf der Bildung von Ferrisalzen der Disalicylato-Ferrisäure beruht.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass die Eisenverbindungen der organischen Säuren, soweit sie bis jetzt untersucht sind, entweder das komplexe Kation aus drei Eisenatomen und sechs Säureresten oder komplexe Anionen enthalten. Salze der Hexaquo-Ferribase, welche z. B. im Ferrinitrat,

[12]) Ber. D. chem. Ges. **47**, 1773. 1914.

[13]) Weinland und A. Herz, Ann. chem. **400**, 219. 1913.

$$\left[Fe\,(H_2O)_6\right](NO_3)_3\ ,$$

enthalten ist, kennt man bis jetzt von organischen Säuren nicht, ebensowenig Acido-Aquo-Salze, welche etwa dem gewöhnlichen Chromchloridhydrat entsprächen:

$$\left[Cr\begin{matrix}Cl_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\right]Cl + 2\,H_2O\ .$$

Die vorliegende Abhandlung enthält die Ergebnisse einer Untersuchung darüber, ob auch die Ferrisalze höhermolekularer, nicht substituierter Monocarbonsäuren mit offener Kette und mit beliebigen Ringen das komplexe Kation aus drei Eisenatomen und sechs Säureresten enthalten, und ferner darüber, was für Komplexe einige höhere Dicarbonsäuren der Fettreihe und einige aromatische Dicarbonsäuren, sowie Tricarbonsäuren mit Eisen bilden.

Substituierte Säuren habe ich nicht untersucht.

Die Säuren, deren Ferriverbindungen ich darstellte, sind die folgenden: α-Naphtoesäure, Zimmtsäure, Brenzschleimsäure, 2-Phenyl-4-Chinolincarbonsäure, ferner o-, (i)- und Terephtalsäure, Campfersäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure und Maleïnsäure, endlich Hemimellitsäure und Aconitsäure.

I. Ferrisalze der α-Naphtoesäure.

Die Ferrisalze der α-Naphtoesäure gleichen im wesentlichen denen der Benzoesäure [14]). Versetzt man eine Lösung von Natriumnaphtoat mit Eisenchlorid, so erhält man, wie bei der Benzoesäure, einen orangegelben, in Wasser sehr

[14]) Ber. D. chem. Ges. **45**, *2662*. 1912.

schwer löslichen Niederschlag. Wäscht man diesen mit heissem Wasser solange, bis er von der gleichzeitig ausgeschiedenen Naphtoesäure (s. unten) befreit ist, so zeigt er, wie das so dargestellte Ferribenzoat, das Verhältnis 3 Fe : 7 Naphtoesäure. Dieses Naphtoat ist hiernach basisch und nach folgender Gleichung entstanden:

$$3\ Fe\ Cl_3 + 9\ C_{10}\ H_7\ COO\ Na + 2\ H_2\ O =$$
$$Fe_3\ (C_{10}\ H_7\ COO)_7\ (OH)_2 + 2\ C_{10}\ H_7\ COO\ H + 9\ Na\ Cl.$$

Die bei dieser Reaktion freiwerdende Naphtoesäure mengt sich, da sie in kaltem Wasser schwer löslich ist, dem Niederschlage des Ferrinaphtoates bei.

Das Ferrinaphtoat ist wie das Ferribenzoat in Wasser schwer löslich, dagegen löslich in organischen Lösungsmitteln. Um das diesem Naphtoat zu Grunde liegende Kation kennen zu lernen, suchten wir Salze desselben mit anorganischen Säuren darzustellen. Dies gelang mit der Salpetersäure und der Ueberchlorsäure durch Zusatz dieser Säuren zur alkoholischen Lösung des Ausgangsnaphtoates (s. die Einzelheiten im Experim. Teil). Die Zusammensetzung dieser gut kristallisierten, rotbraunen Salze entspricht folgenden Formeln:

$$Fe_3\ (C_{10}\ H_7\ COO)_6\ NO_3\ (OH)_2 + 2\ H_2\ O;$$
$$Fe_6\ (C_{10}\ H_7\ COO)_{13}\ (ClO_4)_2\ (OH)_3.$$

Es ist ersichtlich, dass diesen Salzen das Kation

$$[Fe_3\ (C_{10}\ H_7\ COO)_6]$$

zu Grunde liegt. Es ist durchaus analog demjenigen der Ferrisalze der niederen Fettsäuren und der Benzoesäure. Das erste Salz ist hiernach das Nitrat der Hexanaphtoato-Triferribase:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix} C_{10}\ H_7\ COO)_6 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right] NO_3 + 2\ H_2O\ ;$$

das zweite ist eine Doppelverbindung von einem Mol. Perchlorat mit einem Mol. Perchloratnaphtoat dieser Base:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_{10}H_7\,COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]ClO_4 + \left[Fe_3\begin{matrix}(C_{10}H_7\,COO)_6\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}ClO_4\\C_{10}H_7\,COO\end{matrix}.$$

Derartige Doppelverbindungen wurden auch früher bei den Triferribasen und Trichromibasen häufig beobachtet, es existiert z. B. ein diesem Perchlorat-Naphtoat völlig entsprechendes Perchlorat-Benzoat.

Man kann unbedenklich annehmen, dass dem Ausgangsnaphtoat dasselbe Kation zu Grunde liegt, und dass dieses hiernach das Mononaphtoat der Hexanaphtoato-Triferribase vorstellt:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_{10}H_7\,COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_{10}H_7\,COO.$$

Aus einer Lösung des Ausgangsnaphtoates in Aceton erhielt ich ein braunrotes, oktaedrisches Salz, welches auf sechs Atome Eisen dreizehn Naphtoesäurereste enthält:

$$Fe_6\,(C_{10}\,H_7\,COO)_{13}\,(OH)_5 + 6\,H_2\,O.$$

Das Ausgangsnaphtoat hat also hierbei Naphtoesäure verloren. Dies war seinerzeit auch beim Umkristallisieren des Ausgangsferribenzoates aus Aceton (und Alkohol) beobachtet worden[15]). Dort wurde ein dem obigen Naphtoat analoges Benzoat aufgefunden, aber unter bestimmten Bedingungen entstanden Benzoate, welche an Benzoesäure sogar noch ärmer waren, nämlich eines mit sechs und eines mit drei Benzoesäureresten auf drei Eisenatome:

$$Fe_3(C_6H_5COO)_6(OH)_3 + \tfrac{1}{2}H_2O;\quad Fe_3(C_6H_5COO)_4(OH)_3O.$$

In diesen Benzoaten müssen Kationen vorhanden sein, welche auf drei Eisenatome weniger als sechs Benzoesäurereste enthalten; es liess sich allerdings nicht feststellen, ob bei dem Ferribenzoat 3 : 6 das Kation fünf oder vier Benzoesäurereste enthält. Ich habe damals fünf angenommen und das Salz 6 : 13 als Doppelverbindung von einem Mol.

---

[15]) Ber. D. chem. Ges. **45**, 2667. 1912.

Monobenzoat der Pentabenzoatobase mit einem Mol. Monobenzoat der Hexabenzoatobase formuliert. Entsprechend wäre auch das obige Ferrinaphtoat zu schreiben:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(C_{10}H_7\ COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right] C_{10}H_7\ COO +$$

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(C_{10}H_7\ COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] C_{10}H_7\ COO + 6\,H_2O\,.$$

Bei den Ferribenzoaten war es möglich gewesen, durch Erhitzen des Ausgangsbenzoates mit überschüssiger Benzoesäure in organischen Lösungsmitteln kristallisierte Benzoate der Hexabenzoatobase darzustellen. Es ist möglich, dass man auf diese Weise auch kristallisierte Naphtoate der Hexanaphtoatobase erhalten kann. Ich habe aber keine diesbezüglichen Versuche angestellt, da die Darstellung dieser Naphtoate zur Kenntnis der Konstitution der Ferrinaphtoate nichts beiträgt.

Aus allem ist ersichtlich, dass die Ferrinaphtoate ebenso konstituiert sind, wie die Ferrisalze der früher untersuchten Monocarbonsäuren, dass sie somit ein Kation aus drei Eisenatomen und sechs bezw. weniger Naphtoesäureresten enthalten.

II. Ferrisalze der Zimmtsäure.

Durch Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung von zimmtsaurem Natrium erhält man wie bei der Benzoesäure und Naphtoesäure einen in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag eines Ferricinnamylates, welches leuchtend gelb ist. Durch Waschen mit Wasser von der gleichzeitig ausgeschiedenen Zimmtsäure befreit, zeigt es das Verhältnis 6 Fe : 13 Zimmtsäure, während dies bei der Benzoesäure und Naphtoesäure 3 : 7 war. Dass aber auch diesem Eisensalz ein Komplex mit drei Eisenatomen zu Grunde liegt, folgt daraus, dass man aus ihm mit Platinchloridchlor-

wasserstoffsäure in alkoholischer Lösung das rotbraune Chloroplatinat einer Cinnamylato-Eisenbase darstellen kann, welches eine analoge Zusammensetzung besitzt, wie das Chloroplatinat der Hexabenzoato-(acetato)-Triferribase (s. oben S. 23, 24):

$$\left[Fe_3^{(C_6H_5\,CH:\,CH\,COO)_6}_{(OH)_2}\right]_2 PtCl_6 + 1\ H_2O$$

Des weiteren konnten aus dem Ausgangscinnamylat mit Salpetersäure und Ueberchlorsäure ein Nitrat und ein Perchlorat (beide braunrot) erhalten werden, welche ich sogleich mit der Hexacinnamylatobase formuliere, da diese in ihnen enthalten ist, wie aus der Zusammensetzung des Chloroplatinats hervorgeht:

$$\left[Fe_3^{(C_6H_5\,CH:\,CH\,COO)_6}_{OH}\right] NO_3 \quad C_6H_5\,CH:\,CH\,COO + 4\ H_2O\ ;$$

$$3\left[Fe_3^{(C_6H_5\,CH:\,CH\,COO)_6}_{(OH)_2}\right] ClO_4 +$$

$$\left[Fe_3^{(C_6H_5\,CH:\,CH\,COO)_6}_{(OH)_2}\right] C_6H_5\,CH:\,CH\,COO + 15\ H_2O\ .$$

Das erstere Salz ist ein Nitratcinnamylat der Base; derartige Salze, welche im Anion einen anorganischen und einen organischen Säurerest enthalten, sind bei diesen Basen häufig. Das andere Salz ist eine Verbindung von drei Molekülen des Perchlorats der Base mit einem Molekül des Monocinnamylats derselben. Solche hochmolekulare, aus vier Molekülen der einfachen Salze der Base bestehende, Verbindungen waren auch früher bei den Benzoaten[16]) beobachtet worden.

Es ist somit erwiesen, dass auch ungesättigte Säuren, wie die Zimmtsäure, den Komplex aus drei Eisenatomen und sechs Säureresten mit Leichtigkeit bilden.

---

[16]) Ber. D. chem. Ges. 45, 2666. 1912.

Das Ausgangscinnamylat zeigt das Verhältnis 6 : 13, wie es bei demjenigen Ferrinaphtoat gefunden wurde, welches aus dem Ausgangsnaphtoat durch Umkristallisieren aus Aceton entsteht (s. oben S. 29). Ich war bei diesem Naphtoat zum Schluss gekommen, dass es gleichzeitig Hexanaphtoato- und Pentanaphtoatobase enthält, und ich sehe demgemäss das analoge Cinnamylat mit dem Verhältnis 6 Fe : 13 Zimmtsäure als eine Verbindung von einem Mol. Monocinnamylat der Hexabase mit einem Mol. Cinnamylat der Pentabase an:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_5\ CH{:}\ CH\ COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] C_6H_5\ CH:\ CH\ COO\ +$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_5\ CH{:}\ CH\ COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right] C_6H_5\ CH:\ CH\ COO\ +\ XH_2O\ .$$

Das Nitrat ist jedoch an Zimmtsäure reicher als das Ausgangscinnamylat; dies kommt entweder dadurch zu Stande, dass ein Teil von diesem völlig zersetzt wird, oder dadurch, dass andererseits Kationen entstehen, die an Zimmtsäure ärmer sind, deren Cinnamylate aber in Lösung bleiben. Dies war auch schon früher bei dem Benzoat der Tribenzoato-Triferribase [17])

$$\left[Fe\begin{matrix}(C_6H_5\ COO)_3\\(OH)_3\\O\end{matrix}\right] C_6\ H_5\ COO$$

beobachtet worden; dieses gibt nämlich mit Ueberchlorsäure das Perchlorat der Hexabase.

Durch Erhitzen des amorphen Ausgangscinnamylates mit einer Lösung von Zimmtsäure in absolutem Alkohol unter Zusatz von überschüssiger Zimmtsäure erhält man ein mikrokristallinisches, dunkelgelbes Ferricinnamylat mit dem Verhältnis von etwa 9 Fe : 20 Zimmtsäure. Hierbei hat sich also Hexacinnamylatobase aus der Pentabase gebildet, aber der Körper enthielt immer noch von der letzteren.

[17]) l. c. S. 2669.

Kocht man andererseits das Ausgangscinnamylat mit Aceton ohne Zusatz von Zimmtsäure, so erhält man ein braunes Cinnamylat, welches wesentlich ärmer an Zimmtsäure ist als der Ausgangskörper. Es ist aber keine einheitliche Verbindung, denn seine Zusammensetzung schwankt zwischen 1 Fe : 0,9 bis 1,25 Zimmtsäure. Dass auch diesem sehr basischen Cinnamylat noch ein Komplex mit drei Eisenatomen zu Grunde liegt, folgt daraus, dass es mit Ueberchlorsäure ein Perchlorat der Hexabase liefert, welches Verhalten auch das sehr basische Benzoat der Tribenzoato-Triferribase zeigte (s. oben).

III. Ferrisalze der Brenzschleimsäure.

Versetzt man eine wässerige Lösung von brenzschleimsaurem Natrium mit Eisenchlorid, so erhält man einen rötlichgelben Niederschlag eines Ferrisalzes der Brenzschleimsäure vom Verhältnis 6 Fe : 13 Brenzschleimsäure. Wie man sieht, ist die Zusammensetzung genau analog der des durch Fällung erhaltenen Ferricinnamylates (S. 32) und eines Ferrinaphtoates (S. 29). Schon hieraus kann man schliessen, dass auch diesem Ferrisalz komplexe Triferribasen zu Grunde liegen. Dass dies wirklich der Fall ist, geht jedoch daraus hervor, dass man aus ihm mittels Ueberchlorsäure und Salzsäure in alkoholischer Lösung ein Perchlorat, bezw. ein Chlorid der Hexapyromucato-Triferribase darstellen kann. Das erstere stellt eine Verbindung von einem Mol. Perchlorat der Base mit einem Mol Perchlorat-Pyromucat derselben vor (I), das zweite das Chlorid der Base (II):

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_4H_3O\ COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] ClO_4 +$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_4H_3O\ COO)_6\\(OH)\end{matrix}\right]\begin{matrix}ClO_4\\C_4H_3O\ COO\end{matrix} + 5\ H_2O\ ;$$

I

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_4H_3O\,COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl + 3\,H_2O\,.$$

II

Derartige Doppelverbindungen wie dieses Perchlorat-Pyromucat treten bei diesen Basen oft auf, z. B. beim Perchlorat der Naphtoatobase (S. 29).

Das Ausgangspyromucat ist hiernach wie das entsprechende Cinnamylat (s. oben S. 32) eine Verbindung von einem Mol. Pyromucat der Hexabase mit einem Mol. Pyromucat der Pentabase:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_4H_3O\,COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_4H_3O\,COO +$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}C_4H_3O\,COO)_6\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_4H_3O\,COO + XH_2O\,.$$

Aus der Lösung dieses Pyromucates in Alkohol scheidet sich ein Salz mit dem Verhältnis 3 Fe : 7 Brenzschleimsäure aus. Hieraus geht hervor, dass hierbei die eine Komponente des Ausgangssalzes, nämlich das Pyromucat der Pentabase, in Lösung bleibt. Dem neuen Salze kommt die Formel zu:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_4H_3O\,COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_4H_3O\,COO + 1\,H_2O\,.$$

IV. Ferrisalze der 2-Phenylchinolin-4-Carbonsäure.[18])

In der wässerigen Lösung des Natriumsalzes dieser Phenylchinolincarbonsäure erzeugt Eisenchlorid einen weisslichen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen nach dem Trocknen graugelb ist. Dieses Ferrisalz zeigt das Verhältnis 3 Fe : 7 Säure und stellt sich damit an die Seite zahlreicher Ferrisalze organischer Säuren, wie z. B. der Essig-

[18]) Unter dem Namen Atophan medizinisch benützt.

säure, Benzoesäure und Naphtoesäure, welche analog zusammengesetzt sind (s. oben S. 22, 24, 28). Man darf hieraus den Schluss ziehen, dass diesem Ferrisalz auch derselbe basische Komplex wie jenen zu Grunde liegt. Dieser besteht aus drei Eisenatomen und sechs Säureresten, so dass ein Salz der Chinolincarbonsäure von jenem Komplex vorliegt:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix} (C_{15}H_{10}NCOO)_6 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right] C_{15}H_{10}NCOO + X\,H_2O\,.$$

Aus der Lösung des Salzes in Alkohol unter Zusatz von Salzsäure erhält man das Chlorid jener Base. Dieses ist allerdings reicher an Chlor als die bisher beobachteten Chloride dieser Basen, es enthält nämlich auf drei Atome Eisen vier Atome Chlor, während sonst Monochloride beobachtet wurden. Es ist wohl kein Zweifel, dass drei dieser vier Chloratome durch die Stickstoffatome der Chinolincarbonsäure gebunden werden, die im Komplex noch basische Eigenschaften äussern. Die Formel dieses Chlorides ist folgende:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix} (C_{15}H_{10}NCOO)_3 \\ (C_{15}H_{10}N(HCl)COO)_3 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right] Cl + X\,H_2O\,.$$

V. Ferrisalze der drei Phtalsäuren.

Versetzt man eine Lösung von Natrium-o-Phtalat mit Eisenchlorid, so erhält man wie bei der Benzoesäure und Naphtoesäure, einen rotbraunen Niederschlag von Ferriphtalat, welcher gründlich mit Wasser gewaschen das Verhältnis 1 Fe : 1 Phtalsäure zeigt. Dieses Phtalat ist im Gegensatz zum Ferribenzoat und -naphtoat so gut wie unlöslich in organischen Lösungsmitteln; dagegen wird es von Alkohol auf Zusatz von anorganischen Säuren mit tiefrotbrauner Farbe ohne Zersetzung gelöst, und aus diesen Lösungen scheiden sich beim Verdunsten des Alkohols

sandig pulverförmige Körper aus, welche bei wiederholter Darstellung sich als einheitlich erwiesen. Ihre Analyse zeigte, dass sie eine Zusammensetzung haben, welche derjenigen der Ferrisalze der Monocarbonsäuren analog ist, wobei natürlich ein Phtalsäurerest zwei Monocarbonsäureresten entspricht. Das Verhältnis des Nitrats ist 3 Fe : 1 NO_3 : 3,5 Phtalsäure, dasjenige des Perchlorats 3 Fe : 1 ClO_4 : 3,33 Phtalsäure. Die 3,5 Phtalsäurereste im Nitrat entsprechen, da die Phtalsäure zweibasisch ist, sieben Resten einer Monocarbonsäure. Hiernach zeigt das Nitratphtalat die bei den Ferrisalzen der Monocarbonsäuren oft beobachtete Zusammensetzung 3 : 1 : 7,[19]) und ich stehe nicht an, es auch wie diese konstituiert anzusehen, wobei das komplexe Kation an Stelle der sechs Monocarbonsäurereste drei Phtalsäurereste enthält:

$$\left[Fe_3\left(C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_3\right] .$$

Das Verhältnis 3 Fe : 1 NO_3 : 3,5 Phtalsäure ist hiernach zu verdoppeln, und das Salz ist das Nitrat-Phtalat jenes Kations:

$$\left[Fe_3\left(C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\\(OH)\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}NO_3\\OOC\end{matrix}\Big\rangle\ C_6H_4 + 8\ H_2O\ .$$
$$\left[Fe_3\left(C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\\(OH)\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}OOC\\NO_3\end{matrix}\Big\rangle$$

Das Perchlorat zeigt, wie oben angegeben, das Verhältnis 3 Fe : 1 ClO_4 : 3,33 Phtalsäure; durch Verdreifachung erhält man 9 : 3 : 10. Das Salz enthält also dreimal das Kation

$$\left[Fe_3\left(C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right)_3\right] ,$$

wodurch von den zehn Phtalsäureresten neun verbraucht

[19]) Z. B. beim Nitratcinnamylat oben S. 31.

werden; der zehnte befindet sich mit den drei ClO_4-Resten im Anion:

$$\left[Fe_3\begin{pmatrix}C_6H_4 & COO\\ & COO\\ & (OH)\end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix}ClO_4\\ OOC\\ \\ OOC\\ ClO_4\end{matrix}\Big\rangle C_6H_4 +$$

$$\left[Fe_3\begin{pmatrix}C_6H_4 & COO\\ & COO\\ & (OH)\end{pmatrix}_3\right]$$

$$\left[Fe_3\begin{pmatrix}C_6H_4 & COO\\ & COO\\ & (OH)_2\end{pmatrix}_3\right]ClO_4 + 18\,H_2O\ .$$

Für diese Konstitutionsauffassung der Ferriphtalate spricht ganz besonders die Tatsache, dass bei ihnen, wie bei den Ferrisalzen der Monocarbonsäuren, auf drei Eisenatome ein anorganischer Säurerest kommt.

In dem Ausgangsphtalat mit dem Verhältnis 1 Fe : 1 Phtalsäure (s. oben S. 35) möchte ich demgemäss auch ein komplexes Kation mit drei Eisenatomen annehmen; die Verbindung ist hiernach:

$$Fe_3\begin{pmatrix}C_6H_4 & COO\\ & COO\end{pmatrix}_3(OH)_3 + X\,H_2O\ .$$

Sie entspricht der Zusammensetzung nach dem früher dargestellten, gut kristallisierten Ferribenzoat[20]) 3 Fe : 6 Benzoesäureresten:

$$Fe_3\,(C_6H_5\,COO)_6\,(OH)_3.$$

Bei diesem waren Weinland und Herz zum Schluss gekommen, dass es wahrscheinlich das Monobenzoat einer Pentabenzoatobase vorstellt:

$$\left[Fe_3\begin{pmatrix}(C_6H_5\,COO)_5\\ (OH)_3\end{pmatrix}\right]C_6H_5\,COO\ .$$

Sieht man auch das Ferriphtalat als Phtalat einer komplexen Base an, so kann diese nur aus drei Eisenatomen und zwei

[20]) Ber. D. chem. Ges. **45**, 2667. 1912.

Phtalsäureresten bestehen, das Ausgangsphtalat ist hiernach das Monophtalat dieser Base:

$$\left[Fe_3\begin{pmatrix}C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\\(OH)_3\end{pmatrix}_2\right]C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix} + X\ H_2O\ .$$

Beim Ferricinnamylat war es durch Erhitzen mit Zimmtsäure in Alkohol gelungen, ein zimmtsäurereicheres Cinnamylat darzustellen (s. oben S. 32). Dies war aber beim Ferriphtalat nicht der Fall, es löste sich zwar in einer Lösung von viel Phtalsäure in Alkohol in der Hitze, aber in dem aus dieser Lösung beim Erkalten ausgeschiedenen gelben Ferriphtalat war, nachdem ich es durch Waschen mit viel heissem Wasser von der beigemengten Phtalsäure völlig befreit hatte, das Verhältnis von Eisen zu Phtalsäure dasselbe wie im ursprünglichen Phtalat. Das Kation hatte also keine Phtalsäure aufgenommen. Die Formel dieses Phtalates ist:

$$\left[Fe_3\begin{pmatrix}C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\\(OH)_3\end{pmatrix}_2\right]C_6H_4\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix} + 3\ H_2O\ .$$

Dass aus diesem Kation mit zwei Phtalsäureresten unter der Einwirkung anorganischer Säuren ein solches mit drei Phtalsäureresten entsteht, ist nicht auffallend, denn dies war auch bei den an der organischen Säure ärmeren Kationen der Benzoesäure und Zimmtsäure der Fall (S. 31). Dies rührt vermutlich daher, dass unter diesen Umständen die Salze der anorganischen Säuren mit der Hexabase schwerer löslich sind, als die mit der Penta- und den niedrigeren Basen.

Die dunkelbraune Fällung von Natriumterephtalat mit Eisenchlorid gleicht durchaus derjenigen der beiden anderen Phtalsäuren, aber da die Terephtalsäure in Wasser und in organischen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich ist, konnte das Ferriterephtalat von ihr nicht befreit werden. Versuche durch Erhitzen desselben mit Alkohol und anorganischen Säuren, wie bei der o-Phtalsäure, zu Salzen der dem Terephtalat zu Grunde liegenden Base mit anor-

ganischen Säuren zu gelangen, führten nicht zum Ziele, da bei Zusatz von wenig anorganischer Säure keine Lösung eintrat, bei grösserem Zusatz dieser Säuren aber völlige Zersetzung stattfand. Trotzdem halte ich es für wahrscheinlich, dass auch in diesem Ferrisalz ein komplexes Kation mit drei Eisenatomen vorhanden ist, da es dem der anderen Dicarbonsäuren durchaus gleicht und diese solche Kationen enthalten.

VI. Ferrisalze der Campfersäure.

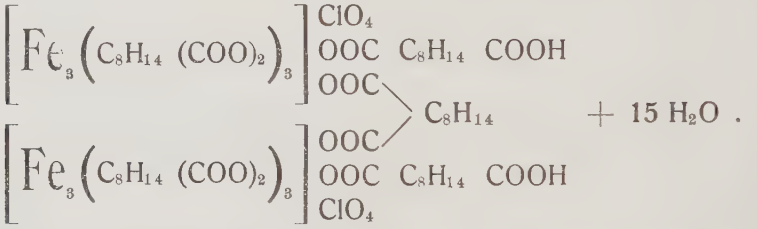
Das durch Versetzen von einer Lösung von Natriumcamphorat mit Eisenchlorid gefällte, braunrote Ferricamphorat zeigte nach Beseitigung der Campfersäure durch Waschen mit Wasser das Verhältnis 3 Fe : 4 Campfersäure. Dies führt ohne weiteres zu der Annahme, dass man es hier mit dem Monocamphorat einer Tricamphorato-Triferribase zu tun hat, welche der Triphtalato-Triferribase durchaus entspricht:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix} (C_8H_{14}\ (COO)_2)_3 \\ (OH) \end{matrix} \right] C_8H_{14}\ (COO)_2 + X\ H_2O\ .$$

Zwar konnte ich aus diesem Ausgangscamphorat durch Erhitzen mit Alkohol und anorganischen Säuren keine Salze jener Base darstellen, da das Ferricamphorat hierbei zersetzt wird, aber es gelang mir, derartige Salze auf andere Weise zu erhalten, sodass die obige Annahme über die Konstitution des gefällten Ferricamphorates als bewiesen gelten kann. Ich fand nämlich, dass man aus einer Lösung von Campfersäure in einer solchen von Ferrinitrat, bezw. Ferriperchlorat in verdünntem Alkohol durch Zusatz von Wasser (siehe Einzelheiten im experim. Teil) derartige Salze jener Tricamphorato-Triferribase als gelbrote Pulver fällen kann.

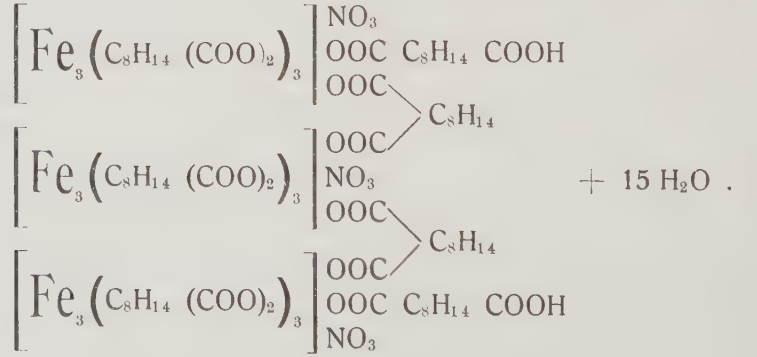
Das Perchlorat zeigt das Verhältnis 6 Fe : 9 Campfersäure : 2 ClO_4. Schon aus dem bei diesen Verbindungen oft beobachteten Verhältnis 3 Fe : 1 ClO_4 darf man schliessen, dass ein Perchlorat einer Triferribase vorliegt. Was die Zahl der zum Kation gehörigen Campfersäurereste betrifft,

so könnten es nach der Zusammensetzung der Verbindung vier sein. Da es aber bei dem Kation der Phtalsäure drei und bei den Monocarbonsäuren nie mehr als sechs waren, halte ich die Annahme für berechtigt, dass es auch bei der Campfersäure nur drei sind, dass also die Verbindung ein saures Camphorat-Perchlorat der Tricamphorato-Triferribase vorstellt:



Hierfür spricht auch, dass das Kation des durch Fällung erhaltenen Ferricamphorats drei Campfersäurereste enthält (s. oben).

Das Nitrat zeigt das Verhältnis 9 Fe : 13 Campfersäure : 3 NO_3. Eisen und Salpetersäure stehen wiederum in dem bei diesen Verbindungen häufig auftretenden Verhältnis 3 : 1. Auch bei diesem Salze könnte seiner Zusammensetzung nach das Kation auf drei Eisenatome vier Campfersäurereste enthalten, aber dies scheint mir aus dem oben beim Perchlorat angeführten Gründen unwahrscheinlich, und das Salz ist als saures Camphorat-Nitrat der Tricamphorato-Triferribase anzusehen:



Bei diesen beiden Salzen ist bemerkenswert, dass die Base dreisäurig auftritt, was im ganzen bei diesen selten ist (s. oben S. 22).

VII. Ferrisalze der Bernsteinsäure.

Der beim Versetzen von Natriumsuccinatlösung mit Eisenchlorid entstehende rotbraune Niederschlag wird beim kurzen Stehen in der Fällungsflüssigkeit gelatinös. Er ist dann nicht mehr filtrierbar, und da ein so beschaffener Körper nicht einheitlich sein kann, habe ich ihn nicht weiter untersucht. Dagegen gelang es auf demselben Wege wie bei der Campfersäure (S. 39), nämlich durch Einwirkung von Bernsteinsäure auf Ferrinitrat in alkoholischer Lösung, ein Ferrisuccinatnitrat zu erhalten, welches wie das Ferrinitratphtalat (s. oben S. 36) zusammengesetzt ist und daher zu dieser Klasse von Verbindungen gehört. Es zeigt das Verhältnis 3 Fe : 3,5 Bernsteinsäure : 1 NO_3 und man wird ihm unbedenklich die analoge Konstitution wie dem Nitratphtalat zuschreiben dürfen, nämlich ein komplexes Kation von drei Eisenatomen und drei Bernsteinsäureresten darin annehmen können. Das Salz ist daher das Nitratsuccinat dieses Kations:

$$\left[Fe_3 \begin{pmatrix} C_2H_4 & (COO)_2 \\ & (OH) \end{pmatrix}_3\right] \begin{matrix} NO_3 \\ OOC \end{matrix} \Big\rangle\ C_2H_4 + X\ H_2O\ .$$

$$\left[Fe_3 \begin{pmatrix} C_2H_4 & (COO)_2 \\ & OH \end{pmatrix}_3\right] \begin{matrix} OOC \\ NO_3 \end{matrix}$$

Wie ich in der Einleitung ausführte (s. oben S. 25), bildet die Oxalsäure und die Malonsäure mit dreiwertigem Eisen komplexe Anionen. Das nächste Glied in der Reihe der Dicarbonsäuren, die Bernsteinsäure, verbindet sich dagegen mit Eisen zu komplexen Kationen, wie die nicht substituierten Monocarbonsäuren und mehrere andere Dicarbonsäuren. Die hydroxylsubstituierten Bernsteinsäuren geben

aber mit Eisen komplexe Anionen (s. oben S. 26). Der Schluss ist wohl berechtigt, dass die höheren Homologen der Bernsteinsäure mit Eisen komplexe Kationen bilden, wie diese.

VIII. Ferrisalze der Fumarsäure.

Eine wässerige Lösung von Natriumfumarat gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine fleischrote Fällung eines Ferrifumarats, welches annähernd das Verhältnis 1 Fe : 1 Fumarsäure zeigt, wie das Ferriphtalat (s. oben S. 36). Auch diesem Fumarat liegt eine Triferribase zu Grunde. Ich konnte das zwar nicht direkt beweisen, da das gefällte Ferrifumarat durch Erhitzen mit alkoholischen Lösungen anorganischer Säuren zersetzt wird, aber durch Erhitzen von Fumarsäure in der concentrierten Lösung von Ferrisalzen war es, wie bei der Campfersäure (s. oben S. 39) und bei der Bernsteinsäure, (s. oben S. 41) möglich, Salze einer Triferri-Trifumaratobase mit anorganischen Säuren (Ueberchlorsäure, Salpetersäure und Salzsäure) darzustellen. Sie zeigen alle das bei zweibasischen Säuren wiederholt beobachtete Verhältnis (S. 36, 41) 3 Fe : 3,5 Fumarsäure : 1 anorganischer Säure und sind danach Salze der Triferri-Trifumaratobase. Im Anion befindet sich ausser dem anorganischen Säurerest Fumarsäure:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_2H_2(COO)_2)_3\\(OH)\end{matrix}\right]\begin{matrix}NO_3\\OOC\end{matrix}\Big\rangle\ C_2H_2 + X\ H_2O\ ;$$

$$\left[Fe_3(C_2H_2(COO)_2)_3\right]\begin{matrix}OOC\\NO_3\end{matrix}\Big\rangle$$

$$\left]\begin{matrix}ClO_4\\OOC\end{matrix}\right\rangle\ C_2H_2 + 7\ H_2O\ ;\qquad \left]\begin{matrix}Cl\\OOC\end{matrix}\right\rangle\ C_2H_2 + 9\ H_2O\ .$$

$$\left]\begin{matrix}OOC\\ClO_4\end{matrix}\right\rangle \qquad \left]\begin{matrix}OOC\\Cl\end{matrix}\right\rangle$$

Das Eisen bildet also mit Fumarsäure komplexe Kationen, und das durch Fällung erhaltene Ferrifumarat muss auch

ein solches Triferrikation enthalten. Da es dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Ferriphtalat (S. 36), sehe ich es auch ebenso konstituiert an, nämlich als Fumarat einer Difumarato-Triferribase:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix} (C_2H_2(COO)_2)_2 \\ (OH)_3 \end{matrix}\right] C_2H_2(COO)_2 + X\,H_2O\ .$$

Eine Lösung von maleïnsaurem Natrium wird durch Eisenchlorid tiefrot gefärbt, ohne dass eine Fällung entsteht. Es war nicht möglich, aus dieser Lösung, welche einer Ferriacetatlösung ähnlich ist, kristallisierte Salze anorganischer Säuren einer etwa vorhandenen komplexen Ferribase der Maleïnsäure zu isolieren, wie dies bei den Ferriacetaten seiner Zeit gelungen war (S. 23). Immerhin spricht die tiefrote Farbe der Lösung dafür, dass in dieser komplexe Kationen, wie bei den Ferriacetaten, enthalten sind. Diese scheinen kein Kristallisationsvermögen zu besitzen. Die Ferrimaleïnate sind sehr leicht löslich im Gegensatz zu den sehr schwer löslichen Ferrifumaraten (S. 42).

IX. Ueber angeblich einfache Firrioxalate.

Nach Eder und Valenta[21]) scheidet sich aus Lösungen von Eisenchlorid, die mit nicht überschüssigem Ammonoxalat versetzt sind, bei längerem Stehen ein rotbrauner Niederschlag aus. Seine Abscheidung soll rascher auf Zusatz von Alkohol erfolgen. Werde das Gemenge auf dem Wasserbade eingedampft, so bilde sich der Niederschlag reichlicher. Der Niederschlag soll nun mit starkem Alkohol gewaschen werden. Beim Waschen mit schwächerem Alkohol geht die rotbraune Farbe des angeblich basischen Oxalates in okergelb über, indem es Oxalsäure abgebe. Die Zusammensetzung des so erhaltenen basischen Ferrioxalates wird als annähernd der Formel $Fe_2(C_2O_4)_3 . 2\,Fe(OH)_3 . 4\,H_2O$ entsprechend angegeben. Um dieses Ferrioxalat dar-

[21]) Monatshefte für Chemie **1**, 763. 1880.

zustellen, versetzte ich, da Eder und Valenta keine näheren Angaben machen, eine Lösung von Ferrichlorid mit einer solchen wechselnder Mengen Ammonoxalat und zwar nahm ich auf ein Mol. Eisenchlorid einmal zwei Mol. Ammonoxalat, dann ein Mol. und ferner 0,75 und 0,5 Mol. Ich versetzte z. B. eine Lösung von 27,0 g $FeCl_3 . 6 H_2O$ ($^1/_{10}$ Mol.) in 40 ccm Wasser mit einer solchen von 24,8 g Ammoniumoxalat ($^2/_{10}$ Mole) in 100 ccm Wasser, fügte 50 ccm 96%igen Alkohol hinzu und erwärmte auf dem Wasserbade. Hierbei schied sich, wie Eder und Valenta angeben, ein rotbrauner Niederschlag in allerdings kleiner Menge aus. Derselbe enthielt aber, nachdem er sorgfältig mit Alkohol gewaschen war, keine Oxalsäure mehr. Er bestand vielmehr aus einem basischen Chlorid. Zum Nachweis der Oxalsäure versetzte ich die schwach salzsaure Lösung heiss mit Ammoniak, säuerte das Filtrat mit Essigsäure an und versetzte mit Calciumchlorid. Alle meine diesbezüglichen Versuche, sei es, dass ich weniger Ammonoxalat hinzufügte, sei es, dass ich verdünnter arbeitete oder mehr Alkohol zusetzte, führten zu demselben Ergebnis; die ausgeschiedenen Niederschläge erwiesen sich stets nach sorgfältiger Waschung mit Alkohol als frei von Oxalsäure. Ich war nicht im Stande, auf diese Weise ein basisches Ferrioxalat darzustellen. Ich halte die Existenz eines solchen auch nicht für wahrscheinlich, da ich gefunden habe, dass die von mir untersuchten organischen Säuren mit Eisen entweder komplexe Anionen, oder das komplexe Triferrikation liefern, und zwar bildet eine Säure jeweils nur das eine oder das andere Jon. Nur bei der Ameisensäure wurde bis jetzt beobachtet, dass sie beide liefert (s. oben S. 25). Aus Oxalsäure, als einer starken Säure, und dreiwertigem Eisen entstehen komplexe Anionen, wie auch aus der Malonsäure, (s. oben S. 24), und es ist hiernach nicht zu erwarten, dass sie auch das komplexe Kation gibt, da dieses mit Vorliebe von weniger starken Säuren gebildet wird.

Eine durch Behandlung von Oxalsäure mit überschüssigem Eisenhydroxyd zu erhaltende gelbgrüne Lösung, aus

welcher kein kristallisierter Körper zur Abscheidung gebracht werden kann, enthält nach Eder und Valenta, sowie nach A. Rosenheim[22]) auf zwei Atome Eisen drei Oxalsäurereste. Nach Rosenheim werden aus dieser Lösung durch Erdalkalichloride keine reinen Oxalate, sondern Eisenoxydhaltige kristallinische Körper gefällt. Hieraus möchte ich schliessen, dass in der Lösung das Ferrisalz einer der beiden Ferrioxalsäuren enthalten ist:

$$[Fe\ (C_2\ O_4)_3]\ Fe \text{ oder } [Fe\ (C_2\ O_4)_2]_3\ Fe.$$

X. Ferrisalze der Hemimellitsäure und der Acenitsäure.

Eine Lösung von hemimellitsaurem Natrium gibt mit Eisenchlorid eine Fällung von hemimellitsaurem Eisen. Dieses zeigt annähernd das Verhältnis 3 Fe : 2 Hemimellitsäure. Leider war es nicht möglich, von diesem Eisensalz aus anorganische Salze eines in ihm enthaltenen komplexen Kations darzustellen. Ebensowenig gelang es auf dem Wege, der bei einigen Dicarbonsäuren (Campfersäure (S. 39), Bernsteinsäure (S. 41), Fumarsäure (S. 42),) zum Ziele geführt hatte, nämlich durch Erhitzen von Hemimellitsäure mit Ferrisalzen, zu derartigen Verbindungen zu gelangen. Immerhin gleicht die Fällung des hemimellitsauren Eisens völlig den Ferrisalzen zahlreicher anderer Mono- und Dicarbonsäuren, so dass die Vermutung berechtigt ist, dass auch ihm eine komplexe Triferribase zu Grunde liegt. Das Verhältnis 3 Fe : 2 Hemimellitsäure entspricht bei den zweibasischen Säuren dem Verhältnis 3 : 3, wie es bei der Phtalsäure (S. 37) und Fumarsäure (S. 42) gefunden wurde, und ferner bei einbasischen Säuren dem Verhältnis 3 : 6, wie es bei der Benzoesäure beobachtet wurde. Da aber diesen Ferrisalzen zweifellos komplexe Triferrikationen zu Grunde liegen, ist der Schluss wohl berechtigt, dass dies auch bei dem hemimellitsauren Eisen der Fall ist, und die Annahme, dass dieses Kation aus drei Eisenatomen und einem Hemimellitsäurerest

[22]) Z. anorg. Chem. **11**, 214. 1896.

besteht, ist die naheliegendste. Die Verbindung stellt dann das hemimellitsaure Salz dieses Kations dar:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix} C_6H_3\ (COO)_3 \\ (OH)_3 \end{matrix}\right] C_6H_3\ (COO)_3\ .$$

Entsprechende komplexe Kationen wurden bis jetzt bei einigen einbasischen Säuren beobachtet. Ein sehr basisches Ferribenzoat stellt das Benzoat einer Triferri-Tribenzoatobase vor:[23])

$$\left[Fe_3 \begin{matrix} (C_6H_5\ COO)_3 \\ O \\ (OH)_3 \end{matrix}\right] C_6H_5\ COO\ .$$

Und ebenso liegt einem sehr basischen Chromiacetat der analoge Trichromi-Triacetatokomplex zu Grunde:[24])

$$\left[Cr_3 \begin{matrix} (CH_3\ COO)_3 \\ (OH)_5 \end{matrix}\right] CH_3\ COO +$$

$$\left[Cr_3 \begin{matrix} (CH_3\ COO)_3 \\ (OH)_4 \end{matrix}\right] (CH_3\ COO)_2 + 28\ H_2O\ .$$

Ein Hemimellitsäurerest entspricht dabei drei Resten einbasischer Säure.

Die beim Versetzen einer Lösung von aconitsaurem Natrium mit Eisenchlorid entstehende rotbraune Fällung zeigte nach gründlichem Auswaschen mit Wasser das Verhältnis 3 Fe : 2,5 Aconitsäure. Diesem Salze kann ein komplexes Triferrikation zu Grunde liegen, welches zwei Aconitsäurereste, entsprechend sechs Monocarbonsäureresten, enthält. Man hat es dann mit dem aconitsauren Salze dieser Base zu tun:

---

[23]) Ber. D. chem. Ges. **45**, 2669. 1912.

[24]) Z. anorg. Chem. **75**, 316. 1912.

$$\left[Fe_3\begin{pmatrix}C_3H_3\ (COO)_3\\(OH)_2\end{pmatrix}_2\right]OOC\diagdown\!\!\diagup C_3H_3 + X\ H_2O\,.$$
$$\left[Fe_3\begin{pmatrix}C_3H_3\ (COO)_3\\OH\end{pmatrix}_2\right]OOC\diagup\!\!\diagdown OOC$$

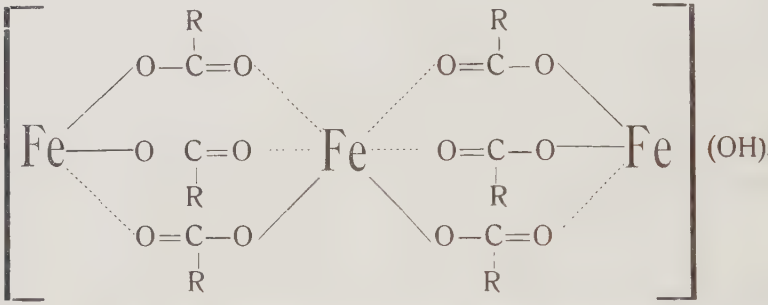
Aus dieser jetzigen und den früheren Untersuchungen geht hervor, dass die Ferrisalze nicht substituierter, beliebiger Monocarbonsäuren durchweg dieselbe Konstitution besitzen. Sie enthalten alle einen basischen Komplex, der aus drei Eisenatomen und meist sechs, in einigen Fällen auch weniger, Säureresten besteht. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich um eine gesättigte oder ungesättigte Säure handelt, und ebenso, ob die Säure zu den carbocyclischen oder heterocyclischen Verbindungen gehört. Nur eine nicht substituierte Monocarbonsäure bildet mit Eisen ausserdem ein komplexes Anion, nämlich die Ameisensäure (s. oben S. 25).

Der analoge basische Komplex liegt aber auch den Ferrisalzen der Mehrzahl der nicht substituierten Dicarbonsäuren zu Grunde, er enthält auf drei Eisenatome drei, in einigen Fällen auch nur zwei Dicarbonsäurereste. Ich habe dies bei gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren der Fettreihe, sowie bei aromatischen und hydroaromatischen Dicarbonsäuren festgestellt. Nur die Oxalsäure und die Malonsäure bilden mit dreiwertigem Eisen diesen basischen Komplex nicht, sondern komplexe Anionen (s. oben S. 25).

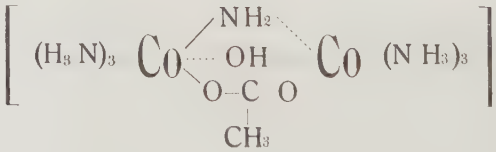
Auch die wenigen von mir untersuchten nicht substituierten Tricarbonsäuren, nämlich die Hemimellitsäure und die Aconitsäure, enthalten in ihren Ferrisalzen den basischen Komplex, und zwar bildet die letztere Säure ein Kation aus drei Eisenatomen und zwei Aconitsäureresten, das also den gewöhnlichen, aus drei Eisenatomen und sechs Monocarbonsäureresten bestehenden entspricht. Dagegen enthält der Komplex der Hemimellit-

säure auf drei Eisenatome nur einen Säurerest, er entspricht daher dem Kation aus drei Eisenatomen und nur drei Monocarbonsäureresten, wie er bei einem Ferribenzoat [25]) beobachtet wurde.

Von der Konstitution des aus drei Eisenatomen und sechs Monocarbonsäureresten bestehenden Kations gibt nach A. Werner [26]) folgende Formel ein Bild:



In ihr sind die Eisenatome durch Nebenvalenzen mit dem doppelt an das Kohlenstoffatom geketteten Sauerstoffatom verbunden, wodurch der Zusammenhalt des Kations bewirkt wird. Dass die Carboxylgruppe von Fettsäuren diese Rolle übernehmen kann, ist auch bei mehrkernigen Kobaltammoniakverbindungen von Werner [27]) beobachtet worden; ich erwähne von diesen die Reihe der Hexammin- μ -ammino-ol-acetato-dikobaltisalze:



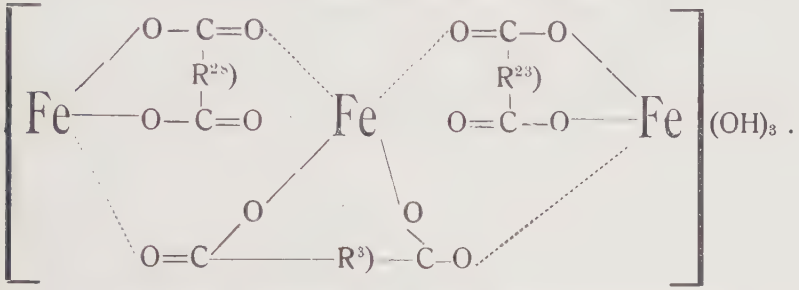
Dem komplexen Kation der Dicarbon-

[25]) Anm. 23 S. 46.

[26]) Neuere Anschauung auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig, dritte Aufl. S. 282.

[27]) Anm. Chem. **375**, 27, 100. 1910.

säuren, welches aus drei Eisenatomen und drei Säureresten besteht, kommt dann folgende Formel zu:



Enthält der Komplex nur zwei Dicarbonsäurereste, so treten an die Stelle des unten befindlichen Säurerestes zwei Hydroxylgruppen. Bei diesem komplexen Kation mit zweibasischer Säure würden die Hauptvalenzen ausreichen, die drei Eisenatome miteinander zu verbinden,[29]) aber, da dies bei den einbasischen Säuren nicht möglich ist und dort Nebenvalenzen die Bindung bewirken müssen, möchte ich annehmen, dass auch bei dem Komplex der Dicarbonsäuren die Eisenatome durch Nebenvalenzen zusammengehalten werden, wie es die obige Formel zum Ausdruck bringt.

Für das komplexe Kation aus drei Eisenatomen und einem, bezw. zwei Säureresten einer dreibasischen Säure möchte ich vorläufig keine Formel aufstellen, da hierfür noch zu wenig Anhaltspunkte vorliegen. Es würden auch hier die vorhandenen Hauptvalenzen zum Zusammenhalt der drei Eisenatome ausreichen.

---

[28]) R muss bei den Dicarbonsäuren aus mehr als einem Kohlenstoffatom bestehen, da die Malonsäure das komplexe Kation nicht gibt (S. 47).

[29]) wobei natürlich noch ausserdem Nebenvalenzen wirksam sein können.

Experimenteller Teil.

I. Ferrisalze der α-Naphtoesäure.

1. Mononaphtoat der Hexanaphtoato-Triferribase.

Vergl. oben S. 27.

Man löst 17,2 g Naphtoesäure [30]) in der hinreichenden Menge Wasser in der Hitze und neutralisiert mit reiner Natronlauge, wobei man einen Ueberschuss derselben vermeidet (Lackmuss als Indicator). Die Lösung darf eher schwach sauer als alkalisch sein. Hierauf verdünnt man auf etwa drei Liter und fügt eine Lösung von 9,0 g $FeCl_3 . 6H_2O$ in etwa 600 ccm Wasser hinzu (3 $C_{10}H_7COONa$: 1 Fe). Der orangegelbe Niederschlag wird abgesaugt, zur Beseitigung von gleichzeitig ausgeschiedener Naphtoesäure dreimal mit je etwa 600 ccm heissem Wasser durchgeschüttelt, neuerdings abgesaugt, auf Ton gestrichen, und bei 30—40 ° etwa drei Stunden lang getrocknet. Das Naphtoat bildet dann ein feines, leichtes, orangegelbes Pulver; es ist löslich in organischen Lösungsmitteln.

Analysen.

0,2018 g Sbst: 0,0334 g Fe_2O_3 [31]). —
0,1664 g Sbst: 0,4002 g CO_2.

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(C_{10}H_7\ COO)_6 \\ (OH)_2\end{matrix}\right] C_{10}H_7\ COO \quad (1399{,}0)$$

[30]) Dargestellt aus α-Bromnaphtalin nach Grignard.

[31]) Das Eisen wurde bei allen diesen Verbindungen durch Fällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak in der Hitze bestimmt, nicht durch Veraschung.

Ber. Fe 11,98, $C_{10}H_7COO$ 85,59.
Gef. „ 11,58, „ 85,01.

2. Verbindung von je einem Molekül des Mononaphtoates der Hexa- u. der Pentanaphtoato-Triferribase.

Man löst das Ausgangsnaphtoat (No. 1) in möglichst wenig Aceton und lässt die Lösung in einem Erlenmeyerkolben an der Luft verdunsten. Hierbei scheidet sich das Salz in braunroten, schönen oktaedrischen Kristallen aus. Man trocknet es kurze Zeit über Schwefelsäure. Bei 40—50° verliert das Salz das gesamte Wasser. Aus Aceton lässt es sich unverändert umkristallisieren.

Analysen.

0,2788 g Sbst : 0,0486 g Fe_2O_3, —
0,2712 g Sbst : 0,0480 g Fe_2O_3. —
0,2108 g Sbst : 0,4830 g CO_2.

$$\left[Fe_3^{(C_{10}H_7\ COO)_6}_{(OH)_2}\right] C_{10}H_7\ COO +$$

$$\left[Fe_3^{(C_{10}H_7\ COO)_5}_{(OH)_3}\right] C_{10}H_7\ COO + 6\ H_2O\ (2751{,}9)$$

Ber. Fe 12,18, $C_{10}H_7COO$ 80,81.
Gef. Fe 12,19, $C_{10}H_7COO$ 80,98.
Fe 12,38.

0,2258 g des bei 40—50° getrockneten Salzes lieferten 0,0408 g Fe_2O_3 = 12,64 % Fe; für das wasserfreie Salz sind berechnet 12,68 % Fe.

3 Nitrat der Hexanaphtoato-Triferribase.

Man löst 2,0 g des Ausgangsnaphtoats (No. 1) in 30 ccm 96 %igem Alkohol unter Zusatz von 2,0 g 20 %iger Salpetersäure (auf ein Mol. Base etwa vier Mol. Salpetersäure) und lässt die Lösung in einem Erlenmeyerkölbchen bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Das Salz bildet schöne dunkelrote, glänzende rhombische Blättchen, die aber, aus der Mutterlauge genommen, rasch infolge von Verwitterung trüb

werden, ohne indessen zu zerfallen. Ich analysierte das Salz, nachdem es zwei Stunden bei 50—60 ° getrocknet war; so enthielt es zwei Mol. Wasser. Denselben Wassergehalt zeigte ein Salz, das mehrere Monate über Schwefelsäure gelegen hatte.

Analysen.

I. Salz bei 50—60 ° getrocknet.
0,3313 g Sbst: 0,0604 g Fe_2O_3. —
0,1802 g Sbst: 0,0328 g Fe_2O_3. —
0,2264 g Sbst: 0,4890 g CO_2. —
0,8960 g Sbst: 6,95 ccm $^1/_{10}$-n HCl. [32])
II. Salz über Schwefelsäure getrocknet.
0,4388 g Sbst: 0,0786 g Fe_2O_3. —
0,2136 g Sbst: 0,0388 g Fe_2O_3. —
0,1672 g Sbst: 0,3636 g CO_2. —
0,8586 g Sbst: 6,31 ccm $^1/_{10}$-n HCl.

$$\left[Fe_3^{(OH)_2}{}^{(C_{10}H_7\ COO)_6}\right] NO_3 + 2\,H_2O\ (1326{,}0)$$

Ber. Fe 12,64, $C_{10}H_7COO$ 77,4, NO_3 4,68.
Gef. I. Fe 12,75, $C_{10}H_7COO$ 76,4, NO_3 4,81.
Fe 12,73,
II. Fe 12,56, $C_{10}H_7COO$ 76,9, NO_3 4,56.

4. Perchlorat-Naphtoat der Hexanaphtoato-Triferribase.

Man löst 2,0 g des gefällten Ferrinaphtoates (No. 1) in 30 ccm 96 %igem Alkohol unter Zusatz von 4,0 g 20 %iger Ueberchlorsäure durch mässiges Erwärmen (auf ein Mol. Base etwa fünf Mol. Ueberchlorsäure) und lässt in einem Erlenmeyerkölbchen langsam verdunsten. Das Salz bildet dunkelrote, glänzende, sehr gut ausgebildete, rhomboederähnliche Kristalle. Man kann es über Schwefelsäure oder

[32]) Die Salpetersäure wurde durch Reduction mit devardascher Legierung in alkalischer Lösung bestimmt.

bei 40—50° trocknen, da es frei von Wasser ist. Allerdings verliert es mit der Zeit etwas an Glanz.

Analysen.

0,2675 g Sbst: 0,0454 g Fe_2O_3. —
0,1312 g Sbst: 0,0148 g AgCl [33]). —
0,2958 g Sbst: 0,0500 g Fe_2O_3. —
0,1336 g Sbst: 0,3002 g CO_2. —
0,2520 g Sbst: (bei 40—50° getrocknet) 0,0432 g Fe_2O_3.

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_{10}H_7\ COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] ClO_4 +$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_{10}H_7\ COO)_6\\(OH)\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_{10}H_7\ COO\\ClO_4\end{matrix} \quad (2808{,}8) .$$

Ber. Fe 11,93, $C_{10}H_7COO$ 79,17, ClO_4 7,08.
Gef. Fe 11,87, $C_{10}H_7COO$ 79,42, ClO_4 7,83.
Fe 11,82,
Fe 11,99.

II. Ferrisalze der Zimmtsäure.

Vergl. oben S. 30.

1. Ferricinnamylat 6 Fe : 13 Zimmtsäure.

$$\left[Fe_5\begin{matrix}C_6H_5\ CH:CH\ COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] C_6H_5\ CH:CH\ COO +$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_5\ CH:CH\ COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right] C_6H_5\ CH:CH\ COO + X\ H_2O .$$

Dieses Cinnamylat erhält man durch Versetzen einer verdünnten wässerigen Lösung von zimmtsaurem Natrium mit Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (auf drei Mol.

---

[33]) Zur Bestimmung der Ueberchlorsäure wurde das Perchlorat mit wasserfreiem Natriumcarbonat in einem Platintiegel äusserst langsam erhitzt und schliesslich schwach geglüht. Der Tiegelinhalt wurde mit Wasser in ein Becherglas gestülpt, Salpetersäure in mässigem Ueberschuss hinzugefügt, erwärmt, filtriert etc.

$C_6H_5CH : CH\,COO\,Na$ ein Mol. $FeCl_3 . 6H_2O$). Man verfährt im einzelnen genau wie bei der Darstellung des Ferrinaphtoats (S. 50), indem man von 14,8 g Zimmtsäure ($^1/_{10}$ Mol) ausgeht. Man wäscht den leuchtendgelben Niederschlag mit heissem Wasser und trocknet ihn bei 40° einige Stunden lang. Das Salz ist in fast allen organischen Lösungsmitteln löslich.

Analysen.

0,1122 g Sbst: 0,0224 g Fe_2O_3 = 13,97% Fe. —
0,1464 g Sbst: 0,3168 g CO_2 = 80,36% $C_6H_5CH : CH\,COO$.—
Hiernach verhält sich Fe : $C_6H_5CH : CH\,COO$ = 6 : 13,11.
0,1511 g Sbst: 0,0300 g Fe_2O_3 = 13,89% Fe. —
0,1474 g Sbst: 0,3188 g CO_2 = 80,32% $C_6H_5CH : CH\,COO$. —
Hiernach verhält sich Fe : $C_6H_5CH : CH\,COO$ = 6,00 : 13,18.
Erhitzt man 2,0 g des gefällten Ferricinnamylates (No. 1) mit 15,0 g Zimmtsäure und 50 ccm abs. Alkohol sechs Stunden lang am Rückflusskühler, so verwandelt sich dieses in ein dunkelgelbes, mikrokristallinisches, pulverförmiges Cinnamylat, welches zwar reicher an Zimmtsäure als das Ausgangscinnamylat ist, aber immer noch Cinnamylat der Pentabase enthält. Man befreit es durch Waschen mit Alkohol von der überschüssigen Zimmtsäure und trocknet es zwei Stunden lang bei 40°.

Analysen.

0,1708 g Sbst: 0,0336 g Fe_2O_3 = 13,76% Fe. —
0,1087 g Sbst: 0,2408 g CO_2 = 82,27% $C_6H_5CH : CH\,COO$. —
Hiernach verhält sich Fe : $C_6H_5CH : CH\,COO$ = 9,0 : 20,4.
0,1182 g Sbst: 0,0236 g Fe_2O_3 = 13,96% Fe —
0,1272 g Sbst: 0,2800 g CO_2 = 81,75% $C_6H_5CH : CH\,COO$ —
woraus Fe : $C_6H_5CH : CH\,COO$ = 9,0 : 20,01 hervorgeht.

2. Sehr basisches Cinnamylat.

Vergl. oben S. 33.

Man erhitzt 5,0 g gefälltes Ferricinnamylat (No. 1) mit 200 ccm Aceton etwa einen Tag lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. In dieser Zeit ist das gelbe Pulver

völlig braun geworden. Man giesst dann das Aceton ab, fügt neuerdings 100 ccm Aceton zu und kocht wiederum einen Tag. Schliesslich wird mit Aceton gewaschen und einige Stunden bei 30—40 ° getrocknet.

Analysen.

0,1156 g Sbst: 0,0424 g Fe_2O_3 = 25,65% Fe. —
0,1358 g Sbst: 0,2270 g CO_2 = 62,1% $C_6H_5CH : CH\,COO$. —
woraus Fe : $C_6H_5CH : CH\,COO$ = 1,00 : 0,92 hervorgeht.
0,1152 g Sbst: 0,0352 g Fe_2O_3 = 21,37% Fe. —
0,1644 g Sbst: 0,3120 g CO_2 = 70,5% $C_6H_5CH : CH\,COO$. —
wonach Fe : $C_6H_5CH : CH\,COO$ = 1,00 : 1,25 ist.

Aus einer durch Erhitzen bereiteten Lösung von 3,0 g dieses basischen Ferricinnamylats in 35 ccm 96%igem Alkohol und 3,0 g 20%iger Ueberchlorsäure scheidet sich bemerkenswerter Weise (vergl. oben S. 31) ein Perchlorat der Hexacinnamylato-Triferribase in braunroten vierseitigen Säulen aus. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist nicht ganz einfach, sodass es wahrscheinlich ist, dass es nicht einheitlich ist, aber das Verhältnis 3 Fe : 6,2 Zimmtsäure beweist, dass ihm eine Hexabase zu Grunde liegt.

Analysen.

0,1424 g Sbst: 0,0272 g Fe_2O_3 = 13,36% Fe. —
0,2700 g Sbst: 0,0274 g AgCl = 7,04% ClO_4. —
0,1064 g Sbst: 0,2082 g CO_2 = 72,67% $C_6H_5CH : CH\,COO$
hieraus ergibt sich das Verhältnis Fe : $C_6H_5CH : CH\,COO$: ClO_4 = 3,0 : 6,2 : 0,9.

3. Chloroplatinat der Hexacinnamylato-Triferribase.

Man löst 3,0 g des gefällten Ferricinnamylats (No. 1) in 50 ccm abs. Alkohol unter Zusatz von 4,0 g einer 20%igen Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure (etwas mehr als ½ Mol. auf 1 Mol. des Cinnamylats) durch Erwärmen und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in einem Erlenmeyer-Kölbchen verdunsten. Hierbei scheidet sich das Chloroplatinat der Base aus. Man trocknet es 2 Stunden bei

40 °. Es bildet rotbraune, gerade abgeschnittene, vierseitige Säulen.

Analysen.

0,1566 g Sbst: 0,0290 g Fe_2O_3. —
0,5242 g Sbst: 0,0429 g Pt. —
0,1448 g Sbst: 0,2624 g CO_2. —
0,1638 g Sbst: 0,0300 g Fe_2O_3. —
0,5090 g Sbst: 0,0406 g Pt. —
0,1366 g Sbst: 0,2462 g CO_2. —

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(C_6H_5\ CH:CH\ COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]^{1}{}_{2}\ Pt\ Cl_6 + 1\ H_2O\ (1305{,}9)\ .$$

Ber. Fe 12,83, Pt. 7,47, $C_6H_5CH:CH\,COO$ 67,57.
Gef. Fe 12,59, Pt. 8,18, $C_6H_5CH:CH\,COO$ 67,30.
Fe 12,84, Pt. 7,97, $C_6H_5CH:CH\,COO$ 66,93.

4. Nitrat-Cinnamylat der Hexabase.

Man löst 8,0 g gefälltes Ferricinnamylat (No. 1) in 50 ccm abs. Alkohols unter Zusatz von 8,0 g 20%iger Salpetersäure (etwa 4 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Cinnamylat) durch Kochen auf, filtriert und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Man trocknet das Salz 2 Stunden bei 40 °. Es bildet braunrote, vierseitige rechtwinklige Säulen.

Analysen.

0,1722 g Sbst: 0,0316 g Fe_2O_3. —
0,8320 g Sbst: 6,83 ccm $^1/_{10}$-n HCl. —
0,2192 g Sbst: 0,4494 g CO_2. —
0,3102 g Sbst: 0,0554 g Fe_2O_3. —
1,0904 g Sbst: 8,65 ccm $^1/_{10}$-n HCl. —
0,1264 g Sbst: 0,2596 g CO_2.—

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(C_6H_5\ CH:CH\ COO)_6\\(OH)\end{matrix}\right]\begin{matrix}NO_3\\C_6H_5\ CH:CH\ COO\end{matrix} + 4\,H_2O\ (1348{,}0)\ .$$

Ber. Fe 12,43, $C_6H_5CH:CH\,COO$ 76,37, NO_3 4,60
Gef. Fe 12,84, $C_6H_5CH:CH\,COO$ 76,15, NO_3 5,09
Fe 12,49, $C_6H_5CH:CH\,COO$ 76,27, NO_3 4,91.

5. Perchlorat-Cinnamylat der Hexabase.

Man löst 6,0 g des gefällten Cinnamylates (No. 1) in 80 ccm abs. Alkohol unter Zusatz von 6,0 g 20 %iger Ueberchlorsäure (2 Mol. auf 1 Mol. Cinnamylat) durch Kochen auf und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Hierbei scheidet sich das Perchlorat-Cinnamylat in braunroten, langen, vierseitigen Säulen aus. Man kann es einen Tag über Schwefelsäure trocknen oder 2 Stunden bei 40 °, ohne dass es verwittert.

Analysen.

0,1352 g Sbst: 0,0252 g Fe_2O_3. —
0,2788 g Sbst: 0,0238 g AgCl. —
0,2152 g Sbst: 0,4172 g CO_2 —
0,1800 g Sbst: 0,0344 g Fe_2O_3. —
0,2408 g Sbst: 0,0210 g AgCl. —
0,3560 g Sbst: 0,0306 g AgCl. —
0,1712 g Sbst: 0,3374 g CO_2. —
0,1313 g Sbst: 0,0252 g Fe_2O_3. —
0,1478 g Sbst: 0,2900 g CO_2

$$3\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_5\ CH:CH\ COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]ClO_4 +$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_5\,CH:CH\,COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5\,CH:CH\,COO + 15\,H_2O\,(5051{,}4).$$

Ber. Fe 13,27, ClO_4 5,91, $C_6H_5CH:CH\,COO$ 72,78
Gef. Fe 13,04, ClO_4 5,92, $C_6H_5CH:CH\,COO$ 72,00
Fe 13,37, ClO_4 5,96, $C_6H_5CH:CH\,COO$ 73,19.
Fe 13,42, ClO_4 6,05, $C_6H_5CH:CH\,COO$ 72,86.

III. Ferrisalze der Brenzschleimsäure.

Vergl. oben S. 33.

1. Ferripyromucate.

a) $$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_4H_3O\ COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_4H_3O\ COO +$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_4H_3O\ COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_4H_3O\ COO + X\ H_2O\ .$$

Vergl. oben S. 34.

Man löst 11,2 g Brenzschleimsäure in einer Lösung von 5,3 g wasserfreiem Natriumcarbonat in der Hitze, verdünnt auf etwa ¾ l und versetzt mit einer Lösung von 9,0 g $FeCl_3 . 6 H_2O$ in 50 ccm Wasser. Der entstehende rötlich-gelbe Niederschlag wird chlorfrei gewaschen und einen Tag lang bei 40—50° getrocknet. Er ist dann leuchtend gelbrot. Er löst sich in Alkohol, Aceton, Chloroform und auch etwas in Wasser.

Analysen.

0,1290 g Sbst: 0,0310 g Fe_2O_3 = 16,81 % Fe. —
0,1556 g Sbst: 0,2210 g CO_2 = 71,71 % $C_4H_3O\,COO$. —
hiernach verhält sich Fe : $C_4H_3O\,COO$ = 6,00 : 12,87.
0,3322 g Sbst: 0,0772 g Fe_2O_3 = 16,25 % Fe. —
0,1155 g Sbst: 0,1614 g CO_2 = 70,55 % $C_4H_3O\,COO$. —
hiernach verhält sich Fe : $C_4H_3O\,COO$ = 6,00 : 13,08.

b) Monopyromucat der Hexabase.

Man löst 2,0 g des Salzes (No. 1a) in 30 ccm 96 %igem Alkohol in der Hitze und lässt kristallisieren. Man trocknet dann 2 Stunden bei 40°. Das Salz bildet leuchtend gelbrote, längliche, schräg abgeschnittene Täfelchen.

Analysen.

0,1070 g Sbst: 0,0252 g Fe_2O_3. —
0,1423 g Sbst: 0,2126 g CO_2. —
0,1691 g Sbst: 0,0396 g Fe_2O_3. —
0,2354 g Sbst: 0,3660 g CO_2. —

$$\left[Fe_3^{(OH)_2}(C_4H_3O\,COO)_6\right] C_4H_3O\,COO + 1\ H_2O\ (996{,}7)\ .$$

Ber. Fe 16,81, $C_4H_3O\,COO$ 77,97
Gef. Fe 16,47, $C_4H_3O\,COO$ 78,6.
Fe 16,38, $C_4H_3O\,COO$ 78,5.

2. Perchlorat der Base.

Vergl. S. 31.

Man löst 2,0 g des gefällten Pyromucates (No. 1a) in 40 ccm Alkohol unter Zusatz von 1,0 g 20 %iger Ueberchlorsäure in der Hitze und filtriert, worauf sich beim Erkalten

das Perchlorat in langen, feinen, gelben Nadeln ausscheidet. Man wäscht es mit Alkohol und trocknet 2 Stunden bei 40°.

Analysen.

0,2054 g Sbst: 0,0458 g Fe_2O_3. —
0,3218 g Sbst: 0,0414 g AgCl. —
0,1696 g Sbst: 0,2260 g CO_2. —
0,2296 g Sbst: 0,0526 g Fe_2O_3. —
0,1602 g Sbst: 0,0366 g Fe_2O_3. —
0,2676 g Sbst: 0,0345 g AgCl. —
0,1817 g Sbst: 0,2444 g CO_2. —
0,3343 g Sbst: 0,0470 g AgCl. —

$$\left[Fe_3^{(C_4H_3O\ COO)_6}_{(OH)_2}\right] ClO_4 +$$

$$\left[Fe_3^{(C_4H_3O\ COO)_6}_{OH}\right] \begin{matrix} ClO_4 \\ C_4H_3O\ COO \end{matrix} + 5\ H_2O\ (2118{,}4)\ .$$

Ber. Fe 15,82, ClO_4 9,39, $C_4H_3O\,COO$ 68,16.
Gef. Fe 15,60, ClO_4 8,92, $C_4H_3O\,COO$ 67,91.
Fe 16,02 ClO_4 9,75, $C_4H_3O\,COO$ 67,28.
Fe 15,98 ClO_4 9,04.

3. Chlorid der Base.

Vergl. oben S. 34.

Man löst 2,0 g des gefällten Pyromucates (No. 1a) in 40 ccm 96 %igem Alkohol unter Zusatz von 1,0 g 20 %iger Salzsäure in der Wärme und filtriert, worauf sich beim Erkalten das Salz in langen, gelben Nadeln ausscheidet. Man wäscht es mit Alkohol und trocknet es 2 Stunden bei 40°.

Analysen.

0,1250 g Sbst: 0,0310 g FeO_3. —
0,1622 g Sbst: 0,0274 g AgCl. —
0,1242 g Sbst: 0,1720 g CO_2. —
0,1428 g Sbst: 0,0354 g Fe_2O_3. —
0,2824 g Sbst: 0,0452 g AgCl. —
0,1353 g Sbst: 0,1869 g CO_2.

$$\left[Fe_3^{(OH)_2}(C_4H_3O\ COO)_6\right] Cl + 3\ H_2O\ (957{,}2)\ .$$

Ber. Fe 17,50, Cl 3,70, $C_4H_3O\,COO$ 69,59.
Gef. Fe 17,35, Cl 4,0, $C_4H_3O\,COO$ 69,92.
Fe 17,43, Cl 3,96, $C_4H_3O\,COO$ 69,74.

IV. Ferrisalze der 2-Phenylchinolin-4-Carbonsäure.

1. Gefälltes Eisensalz der Säure.

Vergl. oben S. 34.

$$\left[Fe_3^{(OH)_2}(C_{15}H_{10}N\ COO)_6\right] C_{15}H_{10}N\ COO + X\ H_2O\ .$$

Man löst 5,0 g ($^1/_{50}$ Mol) Phenylchinolincarbonsäure in einer Lösung von 2,0 g ($^1/_{50}$ Mol) wasserfreiem Natriumcarbonat in der Hitze, verdünnt auf etwa 600 ccm und fügt eine Lösung von 1,8 g $FeCl_3 . 6\,H_2O$ ($^1/_{150}$ Mol) und 50 ccm Wasser hinzu. Der entstehende weissliche Niederschlag wurde mit kaltem Wasser chlorfrei gewaschen und bei 40—50° einige Stunden getrocknet. Er bildet dann ein graugelbes Pulver. Der Körper ist löslich in Alkohol und Aceton.

Analysen.

0,1382 g Sbst: 0,0164 g Fe_2O_3 = 8,30 % Fe.
0,1256 g Sbst: 0,3060 g CO_2 = 85,85 % $C_{15}H_{10}N\,COO$.
hiernach verhält sich Fe : $C_{15}H_{10}N\,COO$ = 3,00 : 6,98.

2. Chlorid der Base.

Vergl. oben S. 35.

Man löst 2,0 g des gefällten Ferrisalzes der Säure (No. 1) in 30 ccm 96 %igem Alkohol unter Zusatz von 1,06 20 %iger Salzsäure in der Wärme und filtriert. Beim Verdunsten dieser Lösung scheidet sich das Chlorid als graugelbes mikrokristallinisches Pulver aus. Man wäscht es mit Alkohol und trocknet es 2 Stunden bei 40°.

Analysen.

0,1200 g Sbst: 0,0146 g Fe_2O_3 = 8,51 % Fe. —
0,2180 g Sbst: 0,0640 g AgCl = 7,26 % Cl. —

0,1050 g Sbst: 0,2330 g CO_2 = 78,20 % $C_{15}H_{10}N\,COO$. —
Fe : Cl : $C_{15}H_{10}N\,COO$ = 3,00 : 4,00 : 6,34.
0,1382 g Sbst: 0,0164 g Fe_2O_3 = 8,21 % Fe. —
0,1422 g Sbst: 0,0385 g AgCl = 6,69 % Cl. —
Fe : Cl = 3,00 : 3,84.

V. Ferrisalze der 3 Phtalsäuren.

1. Monophtalat der Diphtalato-Triferribase. Vergl. oben S. 35.

$$\left[Fe_3\begin{pmatrix}C_6H_4(COO)_2\\(OH)_3\end{pmatrix}_2\right] C_6H_4(COO)_2 + X\,H_2O\ .$$

Man löst 44,4 g Phtalsäureanhydrid ($^3/_{10}$ Mole) in einer Lösung von 24,0 g Natriumhydroxyd ($^6/_{10}$ Mole) in etwa 500 ccm Wasser in der Hitze, filtriert, verdünnt auf etwa 2 l und fügt eine frisch bereitete Lösung von 54,06 g $FeCl_3 . 6\,H_2O$ ($^2/_{10}$ Mole) in etwa 2 l Wasser in der Kälte hinzu. Der entstehende rotbraune Niederschlag wird abgesaugt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis eine Probe von ihm in Salpetersäure gelöst sich als chlorfrei erweist. Hierauf wurde er bei 30—40 ° 2 Tage lang getrocknet.

Analysen.

0,1362 g Sbst: 0,0320 g Fe_2O_3 = 16,43 % Fe. —
0,1844 g Sbst: 0,2003 g CO_2 = 50,62 % $C_6H_4(COO)_2$. —
hiernach verhält sich Fe : $C_6H_4(COO)_2$ = 3,00 : 3,12.
0,3650 g Sbst: 0,0798 g Fe_2O_3 = 15,29 % Fe. —
0,1656 g Sbst: 0,1674 g CO_2 = 47,1 % $C_6H_4(COO)_2$. —
hiernach verhält sich Fe : $C_6H_4(COO)_2$ = 3,00 : 3,12.

In der Absicht, einen phtalsäurereicheren Körper darzustellen, erhitzte ich 5,0 g des gefällten Ferriphtalates in 50 ccm abs. Alkohol mit 9,0 g Phtalsäure am Rückflusskühler mehrere Stunden lang, wobei Lösung eintrat. Aus der filtrierten Lösung schied sich zunächst Phtalsäure und dann ein gelbes Ferriphtalat aus. Ich befreite es durch wiederholtes Schütteln mit viel heissem Wasser (jeweils ½ l) von

der beigemengten Phtalsäure (1 Probe muss unter dem Mikroskop davon frei sein) und trocknete es mehrere Tage über Schwefelsäure. Die Analyse zeigte, dass das Ausgangsphtalat bei dieser Umkristallisation sich nicht verändert hatte, nur der Wassergehalt war ein anderer. Dieses Ferriphtalat bildet ein gelbes, sehr feines Pulver.

Analysen.

0,2026 g Sbst: 0,0640 g Fe_2O_3. —
0,1854 g Sbst: 0,2632 g CO_2. —
0,1874 g Sbst: 0,0586 g Fe_2O_3. —
0,1260 g Sbst: 0,1730 g CO_2. —

$$\left[Fe_3\begin{pmatrix}C_6H_4\,(COO)_2\\(OH)_3\end{pmatrix}_2\right] C_6H_4\,(COO)_2 + 3\ H_2O\ (764{,}7)\ .$$

Ber. Fe 21,91, $C_6H_4(COO)_2$ 64,35.
Gef. Fe 22,09, $C_6H_4(COO)_2$ 63,98.
Fe 21,87, $C_6H_4(COO)_2$ 66,15.[34])

2. Nitrat-Phtalat der Triphtalato-Triferribase.

Man löst 7,5 g gefälltes Phtalat (No. 1) mit 15,3 % Eisen in 25 ccm eines Alkohols, der durch Vermischen von 95 ccm abs. Alkohol mit 5 ccm Wasser erhalten wurde, unter Zusatz von 6,0 g 20 %iger Salpetersäure (auf 1 Atom Eisen etwa 1 Mol. Salpetersäure) durch Erhitzen am Rückflusskühler auf. Aus der heiss filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das in der Ueberschrift genannte Nitrat-Phtalat aus als orangegefärbtes, feines sandiges Pulver, das auf Ton vorzüglich abtrocknete. Es lässt sich nicht mit Alkohol waschen, da es hierbei verklebt. Vom Ton weggenommen, wurde es 3 Stunden bei 40—50 ° getrocknet. Da Ferrinitrat in Alkohol leicht löslich ist, kommt eine Verunreinigung des Körpers durch dieses nicht in Frage. Während das Verhältnis Fe :

[34]) Dieser zu hohe Wert rührt jedenfalls daher, dass dieses Präparat noch nicht völlig von der beigemengten Phtalsäure befreit war.

NO_3 bei den einzelnen Präparaten immer um 3 : 1 herumlag, war der Gehalt an Phtalsäure bei einigen etwas kleiner als dem Verhältnis 3 : 3,5 entspricht. Dies rührt wohl daher, dass auch gelegentlich sich Salze ausscheiden, welche im Anion keine Phtalsäure enthalten und sich dem Nitratphtalat beimengen. Da alle diese Körper pulverförmig sind, wird erst durch die Analyse eine solche Beimengung erkannt.

Analysen.

0,1884 g Sbst: 0,0490 g Fe_2O_3. —
1,3866 g Sbst: 16,17 ccm $^1/_{10}$-n HCl. —
0,2128 g Sbst: 0,2914 g CO_2. —
0,2278 g Sbst: 0,3130 g CO_2. —
0,1560 g Sbst: 0,0416 g Fe_2O_3. —
1,0530 g Sbst: 11,27 ccm $^1/_{10}$-n HCl. —
0,1994 g Sbst: 0,2668 g CO_2. —

$$\left[Fe_3\begin{pmatrix}C_6H_4(COO)_2\\(OH)\end{pmatrix}_3\right]_2\begin{matrix}(NO_3)_2\\C_6H_4\ (COO)_2\end{matrix} + 8\ H_2O\ (1785{,}5)\ .$$

Ber. Fe 18,77, $C_6H_4(COO)_2$ 64,31, NO_3 6,95.
Gef. Fe 18,9 $C_6H_4(COO)_2$ 63,8, NO_3 7,23.
Fe 18,65, $C_6H_4(COO)_2$ 64,03, NO_3 6,63.
$C_6H_4(COO)_2$ 62,35.

3. Perchlorat-Phtalat der Triphtalatobase.

Man löst 7,0 g des gefällten Ferriphtalates mit 15,3 % Eisen (No. 1) in 30 ccm desselben Alkohols, wie er bei der Darstellung des Nitrats (s. oben S. 62) benützt wurde, unter Zusatz von 5,0 g 20 %iger Ueberchlorsäure (auf 1 Atom Eisen rund 0,5 Mol. Ueberchlorsäure) durch Erhitzen am Rückflusskühler auf und filtriert heiss, sobald sich das Phtalat gelöst hat. Erhitzt man länger, so tritt Zersetzung ein. Schon beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Perchlorat-Phtalat in Form eines orange gefärbten Pulvers aus. Man streicht es auf Ton und trocknet es 2 Stunden bei 40—50°. Bei diesem Perchloratphtalat ist das Verhältnis Fe : Phtalsäure konstanter als beim Nitratphtalat, dagegen

sind bei allen Präparaten die Werte für ClO_4 etwas zu hoch. Vermutlich liegt eine Beimengung eines an ClO_4 reicheren Salzes vor; eine solche von Ferriperchlorat ist nicht möglich, da dieses in Alkohol leicht löslich ist.

Analysen.

0,2764 g Sbst: 0,0704 g Fe_2O_3. —
0,2630 g Sbst: 0,0426 g AgCl. —
0,1724 g Sbst: 0,2158 g CO_2. —
0,1925 g Sbst: 0,0496 g Fe_2O_3. —
0,2986 g Sbst: 0,0494 g AgCl. —
0,1690 g Sbst: 0,0433 g Fe_2O_3. —

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_4(COO)_2)_3\\ OH\end{matrix}\right]_3\begin{matrix}(ClO_4)_8\\ C_6H_4(COO)_2\end{matrix} + 18\ H_2O\ (2816{,}6)\ .$$

Ber. Fe 17,85, $C_6H_4(COO)_2$ 58,24, ClO_4 10,59.
Gef. Fe 17,81, $C_6H_4(COO)_2$ 58,33, ClO_4 11,24.
Fe 18,02, ClO_4 11,48.
Fe 17,92, ClO_4 11,12.

Analyse eines über Schwefelsäure getrockneten, etwas wasserreicheren Salzes.

0,1308 g Sbst: 0,0316 g Fe_2O_3 = 16,9 % Fe. —
0,2096 g Sbst: 0,0332 g AgCl = 10,99 % ClO_4. —
0,2168 g Sbst: 0,2608 g CO_2 = 56,06 % $C_6H_4(COO)_2$. —
Hiernach verhalten sich Fe : $C_6H_4(COO)_2$: ClO_4 = 9,0 : 10,1 : 3,2.

Das aus Lösungen von Natriumterephtalat mit Eisenchlorid (3 Natriumphtalat : 2 Eisenchlorid) gefällte Ferriphtalat enthielt, auch wenn die Lösung sehr verdünnt war, stets Terephtalsäure beigemengt. Da sich diese nicht beseitigen liess, weil es kein Lösungsmittel für sie gibt, konnte das Ferriterephtalat nicht analysiert werden. Auch scheiterten alle Versuche, andere Verbindungen aus ihm darzustellen, wie oben S. 38 schon ausgeführt wurde. Es bildet ein dunkelbraunes Pulver.

VI. Ferrisalze der Campfersäure.

Vergl. oben S. 39.

1. Monocamphorat der Tricamphorato-Triferribase.

$$\left[Fe_3 \begin{matrix} (C_8H_{14}\ (COO)_2)_3 \\ OH \end{matrix}\right] C_8H_{14}\ (COO)_2 + X\,H_2O\ .$$

Man löst 30,0 g Campfersäure ($1^5/_{10}$ Mole) in etwa 500 ccm Wasser unter Zusatz von 12,0 g Natriumhydroxyd ($^3{}_{10}$ Mole) — die Lösung darf eher schwach sauer, als alkalisch sein —, filtriert, verdünnt auf etwa 2 Liter und fügt in der Kälte eine frisch bereitete Lösung von 27,0 g $FeCl_3 . 6\,H_2O$ in etwa 1 l Wasser hinzu. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis eine Probe von ihm in Salpetersäure gelöst, sich als chlorfrei erweist. Schliesslich wird er bei 40° mehrere Stunden getrocknet. Das Salz bildet ein braunrotes Pulver.

Analysen.

0,1860 g Sbst: 0,0388 g Fe_2O_3 = 14,59 % Fe. —
0,2078 g Sbst: 0,3148 g CO_2 = 68,21 % $C_8H_{14}(COO)_2$. —
hiernach verhält sich Fe : $C_8H_{14}(COO)_2$ = 3,00 : 3,96.

2. Saures Camphorat-Perchlorat der Tricamphorato-Triferribase.

Vergl. oben S. 40.

Man löst 3,0 g Campfersäure ($1,^5/_{100}$ Mole) in 40 ccm 50 %igem Alkohol und fügt in der Kälte eine Lösung von 4,62 g Ferriperchlorat[35]) ($^1/_{100}$ Mol) in 10 ccm ebenfalls 50 %igem Alkohol hinzu. Die Lösung nimmt eine tiefdunkelrote Farbe an. Auf Zusatz von 20 ccm Wasser fällt ein Niederschlag aus, der das in Rede stehende Salz darstellt. Man saugt ihn ab, trocknet ihn und wäscht ihn dann mit 96 %igem Alkohol. Würde man ihn feucht mit Alkohol waschen, so würde er schleimig werden. Schliesslich wird er 3 Stunden bei 40° getrocknet. Das Salz bildet ein gelbrotes Pulver.

---

[35]) $Fe(ClO_4)_3 . 6\,H_2$ (462); Z. anorg. Chem. 84, 367. 1913.

Analysen.

0,2234 g Sbst: 0,0413 g Fe_2O_3. —
0,2436 g Sbst: 0,0270 g AgCl. —
0,1942 g Sbst: 0,2984 g CO_2. —
0,1494 g Sbst: 0,0288 g Fe_2O_3. —
0,2186 g Sbst: 0,0242 g AgCl. —
0,2312 g Sbst: 0,3636 g CO_2. —

$$\left[Fe_3(C_8H_{14}(COO)_2)_3\right]\begin{matrix}ClO_4\\ OOC\ C_8H_{14}\ COOH\\ OOC\diagdown\\ \qquad C_8H_{14}\\ OOC\diagup\\ OOC\ C_8H_{14}\ COOH\\ ClO_4\end{matrix}\left[Fe_3(C_8H_{14}(COO)_2)_3\right] + 15\,H_2O\ (2589{,}3).$$

Ber. Fe 12,94, $C_8H_{14}(COO)_2$ 68,86, ClO_4 7,68.
Gef. Fe 12,93, $C_8H_{14}(COO)_2$ 69,19, ClO_4 7,69.
Fe 13,48, $C_8H_{14}(COO)_2$ 70,81[36]), ClO_4 7,68.

3. Saures Camphorat-Nitrat der Tricamphorato-Triferribase.

Vergl. oben S. 40.

Man löst 3,0 g Campfersäure ($1{,}^5/_{100}$ Mole) in 40 ccm 50 %igem Alkohol und fügt eine Lösung von 4,0 g Ferrinitrat[37]) ($^1/_{100}$ Mol) in 10 ccm desselben Alkohols hinzu. Aus der tiefdunkelroten Lösung wird durch Zusatz von 20 ccm Wasser ein gelbroter Niederschlag gefällt, der das in der Ueberschrift genannte Salz vorstellt. Man saugt ihn ab, trocknet ihn, wäscht ihn hierauf mit 96 %igem Alkohol und trocknet ihn schliesslich drei Stunden lang bei 40°. Er bildet ein gelbrotes Pulver.

Analysen.

0,1696 g Sbst: 0,0346 g Fe_2O_3. —
0,9338 g Sbst: 7,48 ccm $^1/_{10}$-n HCl. —

---

[36]) Diese Werte sind beide etwas zu hoch, das betreffende Salz war etwas wasserärmer, als das der ersten Analyse.

[37]) $Fe(NO_3)_3 . 9\,H_2O$ (404).

0,1704 g Sbst: 0,2762 g CO_2. —
0,1738 g Sbst: 0,0354 g Fe_2O_3. —
1,1106 g Sbst: 9,19 ccm $^1/_{10}$-n HCl. —
0,1372 g Sbst: 0,2216 g CO_2.

$$\left[Fe_3(C_8H_{14}(COO)_2)_3\right]\begin{matrix}(NO_3)_3\\(C_8H_{14}(COO)_2)_2\\(C_8H_{14}\begin{matrix}COOH\\COO\end{matrix})_2\end{matrix}_3 + 15\,H_2O\ (3536{,}3)\,.$$

Ber. Fe 14,21, $C_8H_{14}(COO)_2$ 72,83, NO_3 5,26.
Gef. Fe 14,27, $C_8H_{14}(COO)_2$ 72,98, NO_3 4,96.
Fe 14,25, $C_8H_{14}(COO)_2$ 72,72, NO_3 5,13.

VII. Ferrisalze der Bernsteinsäure.

Vergl. oben S. 41.

Dass der Niederschlag, der aus Alkalisuccinat und Eisenchlorid entsteht, in der Fällungsflüssigkeit gelatinös wird, und daher nicht einheitlich sein kann, ist schon oben (S. 41) erwähnt worden.

Nitrat-Succinat der Trisuccinato-Triferribase.

Man löst 3,5 g Bernsteinsäure ($^3/_{100}$ Mole) und 8,0 g Ferrinitrat ($^2/_{100}$ Mole) in 20 ccm 96 %igem Alkohol durch Kochen und filtriert die Lösung heiss. Beim Erkalten scheidet sich das in Rede stehende Succinatnitrat in Form eines braunroten Pulvers aus. Man saugt es ab, streicht es auf Ton und trocknet es 3 Stunden bei 40—50 °.

Analysen.

0,2190 g Sbst: 0,0706 g Fe_2O_3. —
1,2829 g Sbst: 17,84 ccm $^1/_{10}$-n HCl. —
0,2356 g Sbst: 0,1940 g CO_2. —
0,2568 g Sbst: 0,0830 g Fe_2O_3. —
0,7900 g Sbst: 11,44 ccm $^1/_{10}$-n HCl.

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_2H_4(COO)_2)_3\\(OH)\end{matrix}\right]\begin{matrix}NO_3\\C_2H_4(COO)_2\end{matrix} + 10\,H_2O\ (1485{,}5)\,.$$

Ber. Fe 22,56, $C_2H_4(COO)_2$ 54,67, NO_3 8,35.
Gef. Fe 22,55, $C_2H_4(COO)_2$ 54,28, NO_3 8,62.
Fe 22,61, NO_3 8,98.

VIII. Ferrisalze der Fumarsäure.

Vergl. oben S. 42.

1. Fumarat der Difumarato-Triferribase.

$$\left[Fe_3\begin{pmatrix}C_2H_2\ (COO)_2\\(OH)_3\end{pmatrix}_2\right] C_2H_2\ (COO)_2 + X\ H_2O\ .$$

Man löst 7,0 g Fumarsäure ($^6/_{100}$ Mole) in 500 ccm Wasser unter Zusatz von 4,8 g Natriumhydroxyd ($^{12}/_{100}$ Mole) und fügt in der Kälte eine Lösung von 10,8 g $FeCl_3 . 6\,H_2O$ ($^4/_{100}$ Mole) in 200 ccm Wasser hinzu, wäscht den entstandenen Niederschlag mit kaltem Wasser chlorfrei und trocknet ihn schliesslich zwei Tage lang bei 40—50°. Das Salz bildet ein fleischrotes Pulver.

Analysen.

0,1360 g Sbst: 0,0468 g Fe_2O_3 = 24,07 % Fe. —
0,1806 g Sbst: 0,1414 g CO_2 = 50,72 % $C_2H_2(COO)_2$. —
Hiernach verhält sich Fe : $C_2H_2(COO)_2$ = 3,00 : 3,09.
0,2658 g Sbst: 0,0660 g Fe_2O_3 = 17,37 % Fe. —
0,2496 g Sbst: 0,1486 g CO_2 = 38,57 % $C_2H_2(COO)_2$. —
Hiernach verhält sich Fe : $C_2H_2(COO)_2$ = 3,00 : 3,24.

2. Chlorid-Fumarat der Trifumarato-Triferribase.

Vergl. oben S. 42.

Man erhitzt 3,5 g Fumarsäure ($^3/_{100}$ Mole) in einer Lösung von 8,1 g $FeCl_3 . 6\,H_2O$ ($^3/_{100}$ Mole) in 10 g Wasser auf dem Wasserbade eine Stunde lang. Hierbei scheidet sich ein fleischroter Niederschlag aus, der das Chloridfumarat vorstellt. Man saugt ihn ab, streicht ihn auf Ton und behandelt ihn, da er viel freie Fumarsäure beigemischt enthält, wiederholt mit 96 %igem Alkohol, bis eine Probe unter dem Mikroskop sich als frei von Fumarsäure erweist. Schliesslich wird

das Salz drei Stunden lang bei 40—50 ° getrocknet. Es bildet ein feines fleischrotes Pulver.

Analysen.

0,1758 g Sbst: 0,0600 g Fe_2O_3. —
0,2170 g Sbst: 0,0494 g AgCl. —
0,1336 g Sbst: 0,1188 g CO_2. —
0,1888 g Sbst: 0,0628 g Fe_2O_3. —
0,1650 g Sbst: 0,0378 g AgCl. —
0,1564 g Sbst: 0,0524 g Fe_2O_3. —
0,2160 g Sbst: 0,0422 g AgCl. —
0,1612 g Sbst: 0,1374 g CO_2. —

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_2H_2)\ (COO)_2)_3\\(OH)\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cl_2\\2C_2H_2\ (COO)_2\end{matrix} + 9\ H_2O\ (1400{,}3)\ .$$

Ber. Fe 23,93, $C_2H_2(COO)_2$ 57,00, Cl 5,06.
Gef. Fe 23,87, $C_2H_2(COO)_2$ 57,61, Cl 5,63.
Fe 23,87, Cl 5,63.
Fe 23,27, Cl 5,66.
Fe 23,43, [38]) $C_2H_2(COO)_2$ 55,24, [38]) Cl 4,83.

3. Perchlorat-Fumarat der Trifumarato-Triferribase.

Vergl. oben S. 42.

Man erhitzt 2,3 g Fumarsäure ($^2/_{100}$ Mole) in einer Lösung von 4,6 g Ferriperchlorat [39]) ($^1/_{100}$ Mol) in 20 ccm Wasser etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Hierbei scheidet sich das fleischrote Perchlorat-Fumarat aus. Man behandelt es genau wie das Chloridfumarat (No. 2), S. 68. Es bildet ein feines, fleischrotes Pulver.

Analysen.

0,1104 g Sbst: 0,0334 g Fe_2O_3. —
0,1500 g Sbst: 0,0265 g AgCl. —
0,1790 g Sbst: 0,1496 g CO_2. —

---

[38]) Diese Werte sind beide etwas zu niedrig, das betreffende Salz war etwas wasserreicher als das der ersten Analyse.

[39]) S. Anmerkung 35 S. 65.

0,2648 g Sbst: 0,0813 g Fe_2O_3. —
0,2602 g Sbst: 0,0453 g AgCl. —
0,2161 g Sbst: 0,1756 g CO_2. —
0,2670 g Sbst: 0,0830 g Fe_2O_3. —

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_2H_2\ (COO)_2)_3\\ OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}(ClO_4)_2\\ 2C_2H_2\ (COO)_2\end{matrix} + 7\ H_2O\ (1492{,}2)\ .$$

Ber. Fe 22,46, $C_2H_2(COO)_2$ 53,49, ClO_4 13,33.
Gef. Fe 22,43, $C_2H_2(COO)_2$ 54,14, ClO_4 12,26.
Fe 21,74, [40]) ClO_4 12,08.[40])
Fe 21,47, [40]) $C_2H_2(COO)_2$ 52,64, [40]) ClO_4 12,55.

4. Nitrat-Fumarat der Trifumaratobase.
Vergl. oben S. 42.

Man erhitzt 3,5 g Fumarsäure ($^3/_{100}$ Mole) in einer Lösung von 9,0 g Ferrinitrat [41]) (etwas mehr als $^2/_{100}$ Mole) in 15 g Wasser etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Hierbei scheidet sich das fleischrote Nitratfumarat aus. Man behandelt es genau wie das Chlorid- und Perchlorat-Fumarat (No. 2 S. 68, 69). Es bildet ein feines, fleischrotes Pulver unter dem Mikroskop lange, gerade abgeschnittene Stäbchen.

Analysen.

I.

0,1778 g Sbst: 0,0540 g Fe_2O_3 = 21,24% Fe. —
0,5942 g Sbst: 6,46 ccm $^1/_{10}$-n HCl = 7,78% NO_3. —
0,1492 g Sbst: 0,1192 g CO_2 = 51,76% $C_2H_2(COO)_2$. —
0,1554 g Sbst: 0,1244 g CO_2 = 51,86% $C_2H_2(COO)_2$. —
Hiernach verhalten sich $Fe:C_2H_2(COO)_2:NO_3 = 3{,}00:3{,}57:1{,}01$.

II.

0,1756 g Sbst: 0,0594 g Fe_2O_3 = 23,66 % Fe. —
0,6766 g Sbst: 9,22 ccm $^1/_{10}$-n HCl = 8,45 % NO_3. —
0,1658 g Sbst: 0,1357 g CO_2 = 53,02 % $C_2H_2(COO)_2$.—
Hiernach verhalten sich $Fe:C_2H_2(COO)_2:NO_3 = 3{,}00:3{,}3:0{,}97$.

---

[40]) Diese Werte sind alle niedriger als diejenigen der ersten Analyse, das Salz war etwas wasserreicher.

[41]) S. Anmerkung 36 S. 66.

IX. Ferrisalze der Hemimellitsäure und der Aconitsäure.

Vergl. oben S. 45 ff.

a) Eisensalz der Hemimellitsäure.

$$\left[Fe_3 \begin{matrix} C_6H_3\ (COO)_3 \\ (OH)_3 \end{matrix}\right] C_6H_3\ (COO)_3 + X\ H_2O\ .$$

Man löst 2,1 g Hemimellitsäure ($^1/_{100}$ Mol) unter Zusatz von 1,2 g Natriumhydroxyd ($^3/_{100}$ Mole) in 200 ccm Wasser und fügt eine frischbereitete Lösung von 2,7 g $FeCl_3 . 6H_2O$ ($^1/_{100}$ Mol) in 100 ccm Wasser hinzu. Die entstandene, schokoladenbraune Fällung wäscht man mit kaltem Wasser solange, bis eine Probe in Salpetersäure gelöst sich als chlorfrei erweist. Schliesslich trocknet man einige Stunden bei 40—50 °. Das Salz bildet ein feines schokoladenbraunes Pulver.

Analysen.

0,2000 g Sbst: 0,0568 g Fe_2O_3 = 19,86 % Fe. —
0,2338 g Sbst: 0,2418 g CO_2 = 54,07 % $C_6H_3(COO)_3$. —
Hiernach verhalten sich Fe : $C_6H_3(COO)_3$ = 3,0 : 2,2.

b) Eisensalz der Aconitsäure.

$$\left[Fe_3 \begin{matrix} (C_3H_3\ (COO)_3)_2 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right] OOC \diagdown\!\!\diagup C_6H_3 + X\ H_2O\ .$$
$$\left[Fe_3 \begin{matrix} (C_3H_3\ (COO)_2)_2 \\ (OH) \end{matrix}\right] OOC \diagup\!\!\diagdown OOC$$

Man löst 1,7 g Aconitsäure ($^1/_{100}$ Mol) unter Zusatz von 1,59 g wasserfreiem Natriumcarbonat ($^3/_{200}$ Mole) in etwa 400 ccm Wasser und fügt eine Lösung von 2,7 g $FeCl_3 . 6H_2O$ ($^1/_{100}$ Mol) in etwa 100 ccm Wasser hinzu. Der entstehende rotbraune Niederschlag wird gründlich mit kaltem Wasser gewaschen und bei 40—50 ° einige Stunden getrocknet.

Analysen.

0,1264 g Sbst: 0,0372 g Fe_2O_3 = 20,59 % Fe. —
0,1524 g Sbst: 0,1254 g CO_2 = 53,31 % $C_3H_3(COO)_3$.
Hiernach verhält sich Fe : $C_3H_3(COO)_3$ = 3,00 : 2,52.